

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Aleksandar P. Stajčić

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I
PRIMENA POLIMERNIH KOMPOZITNIH
MAGNETNIH MEMBRANA NA BAZI
ETILCELULOZE**

doktorska disertacija

Beograd, 2018

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Aleksandar P. Stajčić

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
APPLICATION OF ETHYLCELLULOSE
POLYMER COMPOSITE MAGNETIC
MEMBRANES**

Doctoral Disertation

Belgrade, 2018

Mentor:

Dr Radmila Jančić-Hajneman, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Slaviša Putić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Vesna Radojević, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Jasna Stajić-Trošić, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Dr Dragutin Nedeljković, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Zahvaljujem svojoj mentorki, Dr Radmili Jančić-Heinemann, redovnom profesoru Katedre za konstrukcione i specijalne materijale, na savetima i podršci tokom izrade doktorske disertacije.

Zahvaljujem članici komisije Dr Jasni Stajić-Trošić, direktorki Centra za materijale i metalurgiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, na brizi, savetima i pomoći tokom izrade doktorske disertacije.

Zahvaljujem na savetima ostalim članovima komisije, Dr Vesni Radojević, Dr Slaviši Putić i Dr Dragutinu Nedeljković.

Kolegama iz Centra za materijale i metalurgiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Dr Vladanu Ćosoviću i Dr Aleksandru Grujiću, zahvaljujem na savetima i pomoći tokom obrade rezultata vezanih za doktorsku disertaciju.

Kolegama iz Centra za hemiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Bojani Ekmešćić i Dr Ivanu Stefanoviću, zahvaljujem na saradnji tokom izrade teze.

Kolegama sa Fakulteta za fiziku, Dr Goranu Sretenoviću, dipl. fiz. Ivanu Krstiću i Dr Miloradu Kuraici zahvaljujem na srdačnoj saradnji tokom izvođenja eksperimenata, što dosadašnjih, što budućih.

Posebno bih želeo da zahvalim na pomoći i saradnji dipl. inž. maš. Bogdanu Popoviću, Dr Dani Vasiljević, kao i Dr Milošu Vorkapiću, kolegama iz Centra za mikroelektronske tehnologije, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, koji su mi maksimalno izašli u susret tokom rada u njihovom centru.

Koleginicama Dr Mariji Vuksanović, naučnom saradniku i dipl. inž. tehnol. Nataši Obradović istraživaču saradniku Inovacionog centra Tehnološko-metalurškog fakulteta, zahvaljujem na saradnji i pomoći tokom izrade doktorske disertacije.

Želim da zahvalim prijateljici i kolegini dipl. inž. tehn. Jovani Ilić, istraživaču saradniku Centra za materijale i metalurgiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i

metalurgiju, na nesebičnoj pomoći i prijateljskoj podršci tokom izrade doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem prijatelju i kolegi Dr Vladimiru Dodevskom, istraživaču saradniku Laboratorije za materijale Instituta za nuklearne nauke "Vinča", na pomoći i ogromnoj podršci tokom izrade doktorske disertacije.

Braći Filipu i Stefanu zahvaljujem na podršci koju mi daju, kao i na vedrini koju unose u moj život.

Svom ujaku Konstantinu zahvaljujem na ljubavi i svakodnevnom bodrenju koje dobijam od njega.

Srećan sam što ću svoju majku Snežanu učiniti ponosnom, jer je ona zaslužna za to kakav sam čovek postao, te joj zahvaljujem na neizmernoj ljubavi i podršci koju mi pruža.

Svojoj devojci, Dr Ivani Radović, istraživaču saradniku Laboratorije za materijale Instituta za nuklearne nauke "Vinča", želim da zahvalim na pomoći pri izradi doktorske disertacije, a osobito na podršci koju mi je pružila kada je bila najpotrebnija.

Na kraju bih želeo da zahvalim ocu Predragu, na ljubavi koju mi je pružio, znam da bi bio veoma ponosan na mene, što ovu disertaciju čini još vrednijom.

Sinteza, karakterizacija i primena polimernih kompozitnih magnetnih membrana na bazi etilceluloze

REZIME

Fokus ove doktorske disertacije je na pripremi i karakterizaciji magnetnih nanokompozitnih membrana za separaciju gasova, kao i na pripremi i karakterizaciji polimernih membrana za uklanjanje jona teških metala iz vode. Pri procesiranju magnetnih membrana, magnetne nanočestice barijum ferita ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) i stroncijum ferita ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) inkorporirane su u etilcelulozu, sa ciljem pospešivanja difuzije kiseonika u odnosu na azot. Sinteza asimetričnih polimernih membrana na bazi hidrogela ojačanog polietarsulfonom (PES) izvršena je kombinovanjem procesa fazne inverzije sa fotopolimerizacijom i umrežavanjem monomera. Ispitivan je uticaj udela nanočestica kod magnetnih nanokompozitnih i udela PES kod polimernih membrana na mehanička i separaciona svojstva. Sa ciljem identifikacije struktura nastalih procesiranjem membrana, izvršene su različite analize, kao što su skenirajuća elektronska mikroskopija (FESEM), mikroskopija atomskih sila (AFM), rendgensko-difrakciona analiza (XRD) i infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Mehanička svojstva membrana ispitivana su mikro Vickers metodom i zatezanjem. Sorpciona kinetika ispitana je promenom koncentracije jona u rastvoru i opisana je korišćenjem različitih kinetičkih modela. Permeabilnost magnetnih nanokompozitnih membrana ispitana je praćenjem promene izlaznog pritiska smeše azota i kiseonika, kao i čistog azota. Membrane na bazi hidrogelova sa većim sadržajem PES pokazuju poboljšana mehanička svojstva, uz visok adsorpcioni kapacitet. Nanokompozitne magnetne membrane sa većim sadržajem magnetnih nanočestica pokazale su značajno poboljšanje mehaničkih svojstava u poređenju sa čistom etilcelulozom, uz visoku permeabilnost. Navedene analize su pokazale da su nanokompozitne membrane na bazi etilceluloze odličan kandidat za separaciju gasova, dok membrane na bazi hidrogelova pokazuju visok potencijal za uklanjanje jona teških metala iz vode. Na osnovu dosadašnjih saznanja, navedeni materijali nisu bili predmet ranijih istraživanja.

Ključne reči: membrane, separacija gasova, uklanjanje jona teških metala, adsorpcija, propustljivost, mehanička svojstva, polimerni nanokompoziti

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK broj:

Synthesis and characterization of ethylcellulose polymer composite magnetic membranes

ABSTRACT

The focus of this doctoral dissertation is on the preparation and characterization of magnetic nanocomposite membranes for gas separation, as well as on the preparation and characterization of polymer membranes for removal of heavy metal ions from water. In the processing of magnetic membranes, magnetic nanoparticles of barium ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) and strontium ferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) were incorporated into ethylcellulose, in order to promote oxygen diffusion against nitrogen. Synthesis of asymmetric hydrogel-based polymer membranes reinforced with polyethersulphone (PES) was performed by combining the phase inversion with photopolymerization and the cross-linking of monomers. The influence of the nanoparticle content in magnetic nanocomposite and the PES fraction in polymer membranes on the mechanical and separation properties was investigated. In order to identify the structures formed by membrane processing, various analyzes were performed, such as scanning electron microscopy (FESEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction XRD and infrared spectroscopy with Fourier transformation (FTIR). Mechanical properties of the membranes were investigated using micro Vickers method and tensile test. The sorption kinetics has been followed with the measurements of ions concentration change in the solution, and was described using different kinetic models. The permeability of magnetic nanocomposite membranes was tested by monitoring the output pressure change of the nitrogen and oxygen mixtures, as well as pure nitrogen. Hydrogel-based membranes with a higher PES content showed enhanced mechanical properties, with high adsorption capacity. Nanocomposite magnetic membranes with a higher content of magnetic nanoparticles have shown a significant improvement in mechanical properties compared to pure ethylcellulose, with high permeability. These findings have shown that nanocomposite membranes based on ethylcellulose are an excellent candidate for gas separation, while hydrogel-based membranes exhibit high potential for removal of heavy metal ions from water. Based on our current knowledge, these materials have not been the subject of previous research.

Keywords: membranes, gas separation, removal of heavy metal ions, permeability, adsorption, mechanical properties, polymer nanocomposites

Scientific field: Technological Engineering

Field of Academic Expertise: Material Engineering

UDC Number:

SPISAK SLIKA I TABELA

Spisak slika:

Slika 2.1 – Podela membrana

Slika 2.2 – Šematski prikaz poprečnog preseka asimetrične membrane

Slika 2.3 – Uticaj temperature na mehaničko ponašanje krto polimera [38]

Slika 2.4 – Hemijska struktura polietarsulfona (PES)

Slika 2.5 – Struktura etilceluloze

Slika 2.6 – Podela kompozitnih materijala prema obliku dispergovane faze [58]

Slika 2.7 – Podela kompozitnih materijala prema vrsti kontinualne faze [58]

Slika 2.8 – Šematski prikaz "dead-end" i "cross-flow" režima i njihov uticaj na fluks permeata i visinu filtracione pogače

Slika 2.9 – Srednja veličina pora membrana koje se koriste u različitim membranskim procesima

Slika 2.10 – Šematski prikaz porozne membrane sa separacijom

Slika 2.11 – Šematski prikaz postupka dobijanja ravnih membrana

Slika 2.12 – Šematski prikaz mehanizma faznog razdvajanja tokom formiranja membrane

Slika 2.13 – Proces dvofaznog razdvajanja nakon potapanja: trenutno (a) i odloženo (b) mešanje

Slika 2.14 – Različite morfologije membrane dobijene pri različitiom tipu razdvajanja komponenata

Slika 2.15 – Šematski prikaz fotoinicirane polimerizacije

Slika 2.16 – Reakcije razlaganja dva tipa fotoinicijatora

Slika 2.17 – Postavka uzoraka kod ATR metode

Slika 2.18 – Generisanje sekundarnih i povratnih odbijenih elektrona tokom FESEM

Slika 2.19 – Šema tipične konfiguracije AFM

Slika 2.20 – Tipične krive napon-deformacija za (a) krte materijale, (b) žilave materijale i (c) gumaste materijale

Slika 2.21 – Šema Vickersove metode merenja

Slika 2.22 – Master krive teorijskih krivih konverzije [260]

Slika 2.23 – Trodimenzioni prikaz površinskog odziva sa odgovarajućim dvodimenzionim konturnim dijagramom

Slika 2.24 – Primer CCD sa jednom centralnom tačkom

Slika 3.1 – Strukturna formula AMPS-a

Slika 3.2 – Strukturna formula MBAA

Slika 3.3 – Strukturna formula fotoinicijatora

Slika 3.4 – Strukturna formula polisulfona

Slika 3.5 – Strukturna formula etilceluloze

Slika 3.6 – Aplikator filmova membrana

Slika 3.7 – Izgled ćelije Millipore 8050

Slika 3.8 – Difuziona komora

Slika 3.9 – 3D modeli projektovane difuzione komore

Slika 3.10 – Uzorci membrana nakon kidanja zatezanjem

Slika 4.1 – Membrana na bazi hidrogela u suvom (levo) i vlažnom (desno) stanju

Slika 4.2 – Sadržaj vode u membrani kao funkcija koncentracija AMPS i PES (levo) i koncentracija AMPS i MBAA (desno)

Slika 4.3 – Kapacitet membrana kao funkcija AMPS i PES koncentracija

Slika 4.4 – Očekivane koncentracije AMPS u rastvoru (■) efektivni prinos polimerizovanog AMPS u asimetričnoj membrani (■)

Slika 4.5 – FESEM snimak poprečnog preseka membrane

Slika 4.6 – FESEM snimak membrane pri 100k uvećanju a) poprečni presek, b) gornja površina, c) donja površina

Slika 4.7 – FESEM snimak MSH4: a) poprečni presek, b) donja površina

Slika 4.8 – Obeležene kontrastne zone za analizu mikrografa MSH4

Slika 4.9 – Raspodela prečnika pora donje strane MSH4 membrane

Slika 4.10 – FTIR-ATR spektar hidrogelova podržanih PES membranom: vlažni uzorak (gore) i suvi (dole)

Slika 4.11 – Prekidna čvrstoća i izduženje kod membrana za uklanjanje jona teških metala

Slika 4.12 – Cd^{2+} koncentracija u funkciji vremena tokom praćenja adsorpcione kinetike: □ gornja strana izložena rastvoru, ▲ donja strana membrane izložena rastvoru

Slika 4.13 – Adsorpciona kinetika Cd^{2+} IMD modelom za kratka vremena: □ gornja strana okrenuta ka rastvoru, ▲ donja strana okrenuta ka rastvoru

Slika 4.14 – Adsorpciona kinetika Ni^{2+} IMD modelom za mala vremena: □ gornja strana okrenuta ka rastvoru, ▲ donja strana okrenuta ka rastvoru

Slika 4.15 – Adsorpciona kinetika Cu^{2+} IMD modelom za mala vremena: □ gornja strana okrenuta ka rastvoru, ▲ donja strana okrenuta ka rastvoru

Slika 4.16 – Adsorpciona ravnoteža Cd^{2+} nelinearnom Lengmirovom izotermom (isprekidana linija) pri pH krajnjeg rastvora (puna linija)

Slika 4.17 – Adsorpciona ravnoteža Ni^{2+} nelinearnom Lengmirovom izotermom (isprekidana linija) pri pH krajnjeg rastvora (puna linija)

Slika 4.18 – Adsorpciona ravnoteža Cu^{2+} nelinearnom Lengmirovom izotermom (isprekidana linija) pri pH krajnjeg rastvora (puna linija)

Slika 4.19 – Krive konverzije za adsorpciju Cu^{2+}

Slika 4.20 – Krive konverzije za adsorpciju Ni^{2+}

Slika 4.21 – Krive konverzije za adsorpciju Cd^{2+}

Slika 4.22 – Provera modela R2 za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cd^{2+} kod MSH4

Slika 4.23 – Provera modela F1 za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cd^{2+} kod MSH4

Slika 4.24 – Membrane EC- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Slika 4.25 – Histerezisna petlja nanočestica $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Slika 4.26 – FESEM čiste EC

Slika 4.27 – FESEM nanokompozitnih membrana EC-10% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ i EC-20% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ pri različitom uveličanju

Slika 4.28 – Maska napravljena za određivanje veličine čestica $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Slika 4.29 – Raspodela prečnika čestica $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Slika 4.30 – Difraktogram nanokompozitne membrane EC- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Slika 4.22 – Provera modela R2 za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cd^{2+} kod MSH4

Slika 4.23 – Provera modela F1 za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cd^{2+} kod MSH4

Slika 4.24 – Membrane EC- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Slika 4.25 – Histerezisna petlja nanočestica $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Slika 4.26 – FESEM čiste EC

Slika 4.27 – FESEM nanokompozitnih membrana EC-10% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ i EC-20% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ pri različitom uveličanju

Slika 4.28 – Maska napravljena za određivanje veličine čestica $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Slika 4.29 – Raspodela prečnika čestica $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Slika 4.30 – Difraktogram nanokompozitne membrane EC-BaFe₁₂O₁₉

Slika 4.31 – FTIR spektri čiste EC i nanokompozitne membrane EC-BaFe₁₂O₁₉

Slika 4.32 – Slika otiska kod tankog filma čiste EC

Slika 4.33 – Slika otisaka kod nanokompozitnih tankih filmova EC-10%BaFe₁₂O₁₉ (levo) i EC-20%BaFe₁₂O₁₉ (desno)

Slika 4.34 – Dijagram zavisnosti napona pri maksimalnoj sili kidanja od masenog udela BaFe₁₂O₁₉ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

Slika 4.35 – Dijagram zavisnosti prekidnog izduženja od masenog udela BaFe₁₂O₁₉ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

Slika 4.36 – Dijagram zavisnosti modula elastičnosti od masenog udela BaFe₁₂O₁₉ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

Slika 4.37 – Membrana EC-SrFe₁₂O₁₉

Slika 4.38 – Histerezisna petlja za nanočestice SrFe₁₂O₁₉

Slika 4.39 – FESEM nanokompozitne membrane EC-SrFe₁₂O₁₉

Slika 4.40 – Uveličane oblasti bogatije polimerom kod EC-10%SrFe₁₂O₁₉ (levo) i EC-20%SrFe₁₂O₁₉ (desno)

Slika 4.41 – Oblasti bogate EC (levo) i nanočesticama SrFe₁₂O₁₉ (desno) kod EC-10%SrFe₁₂O₁₉

Slika 4.42 – Oblasti bogate EC (levo) i nanočesticama SrFe₁₂O₁₉ (desno) kod EC-20%SrFe₁₂O₁₉

Slika 4.43 – Uveličana oblast bogata nanočesticama SrFe₁₂O₁₉ kod EC-20%SrFe₁₂O₁₉

Slika 4.44 – Maska napravljena za određivanje veličine čestica SrFe₁₂O₁₉

Slika 4.45 – Raspodela veličina nanočestica SrFe₁₂O₁₉

Slika 4.46 – AFM čiste EC 40×40 μm²

Slika 4.47 – AFM čiste EC 10×10 μm²

Slika 4.48 – AFM nanokompozita EC-15%SrFe₁₂O₁₉ 40×40 μm²

Slika 4.49 – AFM nanokompozita EC-15%SrFe₁₂O₁₉ 10×10 μm²

Slika 4.50 – AFM nanokompozita EC-40%SrFe₁₂O₁₉ 40×40 μm²

Slika 4.51 – AFM nanokompozita EC-40%SrFe₁₂O₁₉ 10×10 μm²

Slika 4.52 – Difraktogram nanokompozitne membrane EC-SrFe₁₂O₁₉

Slika 4.53 – FTIR spektri čiste EC i nanokompozitne membrane EC-SrFe₁₂O₁₉

Slika 4.54 – Oblast bogata nanočesticama kod nankokompozitne membrane EC-
SrFe₁₂O₁₉

Slika 4.55 – Otisci u oblastima bogatim nanočesticama (levo) i polimerom (desno)

Slika 4.56 – Razlike mikrotvrdoće za svako merenje kod membrana EC-SrFe₁₂O₁₉

Slika 4.57 – Dijagram zavisnosti napona pri maksimalnoj sili kidanja od masenog udela SrFe₁₂O₁₉ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

Slika 4.58 – Dijagram zavisnosti prekidnog izduženja od masenog udela SrFe₁₂O₁₉ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

Slika 4.59 – Dijagram zavisnosti modula elastičnosti od masenog udela SrFe₁₂O₁₉ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

Slika 4.60 – Promena izlaznog pritiska sa ulaznim pritiskom za smešu N₂/O₂

Slika 4.61 – Promena permeabilnosti sa ulaznim pritiskom za membranu sa 10 mas%
SrFe₁₂O₁₉

Slika 4.62 – Promena permeabilnosti za smešu N₂/O₂ i čist N₂ sa udelom nanočestica
SrFe₁₂O₁₉

Spisak tabela:

Tabela 2.1 – Mehanička svojstva u zavisnosti od dužine dejstva opterećenja

Tabela 2.2 – Membranski procesi pod pritiskom

Tabela 2.3 – Procesii inicirani razlikom pritiska

Tabela 2.4 – Procesii inicirani razlikom koncentracije

Tabela 2.5 – Procesii inicirani razlikom električnog potencijala

Tabela 2.6 – Primena različitih polimera u membranskim procesima

Tabela 2.7 – Opseg pritisaka i protoka za različite membranske procese

Tabela 2.8 – Skale tvrdoća po Vickersu

Tabela 2.9 – Najčešći kinetički modeli reakcija u čvrstom stanju

Tabela 2.10 – Značajni matematički izrazi za IPD model

Tabela 3.1 – Masa komponenata po 1 g PES u reakcionoj smeši

Tabela 3.2 – Krajnji sastav procesiranih membrana

Tabela 3.3 – Krajnje koncentracije jona teških metala

Tabela 4.1 – Podaci za CCD

Tabela 4.2 – RSM statistička analiza

Tabela 4.3. – Rezultati ispitivanja zatezanjem

Tabela 4.4 – Koeficijenti difuzije membranskih sistema za adsorpciju teških metala

Tabela 4.5 – Statistička analiza za nelinearnu Langmuirovu krivu

Tabela 4.6 – Kinetički modeli korišćeni za određivanje kinetike adsorpcije

Tabela 4.7 – Relevantni korelacioni koeficijenti (R^2) and kinetički parametri, k , za adsorpcionu kinetiku

Tabela 4.8 – Topološki podaci dobijeni AFM analizom

Sadržaj:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1 Definicija i podela membrana	5
2.1.1 Keramičke membrane	6
2.1.2 Metalne membrane	7
2.1.3 Polimerne membrane	8
2.1.3.1 <i>Podela polimernih membrana</i>	10
2.1.3.2 <i>Mehanička svojstva polimernih materijala</i>	12
2.1.4 Kompozitne membrane	14
2.1.4.1 <i>Struktura i podela kompozitnih materijala</i>	15
2.1.4.2 <i>Razvoj kompozitnih membrana</i>	19
2.1.5 Poređenje membrana baziranih na različitim materijalima	21
2.2 Membranski procesi	22
2.2.1 Mehanizam separacije u membranama	26
2.2.2 Uklanjanje štetnih materija korišćenjem membrana	28
2.2.3 Separacija gasova	29
2.3 Procesiranje membrana	33
2.3.1 Priprema asimetričnih polimernih membrana	34
2.3.1.1 <i>Fazna inverzija</i>	35
2.3.1.2 <i>Proces fotopolimerizacije</i>	43
2.3.2 Priprema nanokompozitnih membrana na bazi polimera	45
2.3.2.1 <i>Magnetne membrane za separaciju gasova</i>	47
2.4 Ograničenja i trendovi razvoja membrana na bazi polimera	48
2.5 Karakterizacija membrana	51
2.5.1 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)	51
2.5.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija visoke rezolucije (FESEM)	53
2.5.3 Mikroskopija atomskih sila	54
2.5.4 Mehanička ispitivanja	55
2.5.4.1 <i>Ispitivanje zatezanjem</i>	56
2.5.4.2 <i>Mikrotvrdoća</i>	57
2.5.5 Rendentsko-difraktometrijska analiza (XRD)	60
2.5.6 Metode za procenu kinetike i kinetičkih parametara	60
2.5.6.1 <i>Metoda normalizovanog vremena</i>	60
2.5.6.2 <i>Metodologija površinskog odziva</i>	63
2.5.6.3 <i>Intračestična difuzija</i>	65
3. EKSPERIMENTALNI DEO	67
3.1 Polazni materijali	68
3.1.1 Reaktanti	69
3.2 Priprema membrana za uklanjanje jona teških metala	72
3.3 Priprema membrana sa separaciju gasova	74
3.4 Metode karakterizacije polaznih komponenata i dobijenih membrana na bazi polimera	75
3.4.1 Sadržaj vode	75
3.4.2 Step en bubrenja	75
3.4.3 Kapacitet razmene jona	75
3.4.4 Ispitivanje morfologije membrana	76
3.4.5 Identifikacija sastava membrana	76
3.4.6 Rendegentsko-difraktometrijska analiza (XRD)	77
3.4.7 Koncentracija metala u rastvorima	77
3.4.8 Kinetika sorpcije jona teških metala (Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cd^{2+})	77

3.4.9 Ravnotežna adsorpcija jona teških metala (Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cd^{2+}) i pH vrednosti rastvora	78
3.4.10 Separacija gasova	79
3.4.11 Ispitivanje mehaničkih svojstava polimernih membrane zatezanjem	80
3.4.12 Mikroskopija atomskih sila (AFM analiza)	81
4. REZULTATI I DISKUSIJA	82
4.1. Membrane na bazi hidrogelova	83
4.1.1 Metodologija površinskog odziva	84
4.1.1.1 <i>Centralni kombinovani dizajn</i>	84
4.1.2 Efektivni prinos i stepen bubrenja	87
4.1.3 FESEM membrana na bazi hidrogelova	88
4.1.4 FTIR-ATR membrana na bazi hidrogelova	92
4.1.5 Ispitivanje zatezanjem membrana na bazi hidrogelova	94
4.1.6 Kinetika sorpcije membrana na bazi hidrogelova	96
4.1.6.1 <i>Promena koncentracije katjona u vodenom rastvoru</i>	96
4.1.6.2 <i>Metoda normalizovanog vremena</i>	104
4.2 Magnetne membrane na bazi etilceluloze za separaciju gasova	109
4.2.1 Nanokompozitne membrane EC - $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	110
4.2.1.1 <i>SQUID analiza nanočestica $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$</i>	110
4.2.1.2 <i>FESEM analiza tankih filmova čiste EC, i nanokompozitnih membrana EC-$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$</i>	112
4.2.1.3 <i>Rendgensko-difrakometrijska analiza (XRD) tankog filma nanokompozitne membrane EC-$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$</i>	115
4.2.1.2 <i>FTIR analiza tankih filmova čiste EC, i nanokompozitne membrane EC-$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$</i>	116
4.2.1.3 <i>Mikrotvrdoća tankih filmova čiste EC, i nanokompozitnih membrana EC-$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$</i>	117
4.1.2.4 <i>Ispitivanje zatezanjem tankih filmova čiste EC, i nanokompozitnih membrana EC-$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$</i>	119
4.2.2 Magnetne nanokompozitne membrane EC- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	122
4.2.2.1 <i>SQUID analiza nanočestica $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$</i>	123
4.2.2.2 <i>FESEM analiza tankih filmova nanokompozitnih membrana EC-$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$</i>	124
4.2.2.3 <i>Mikroskopija atomskih sila tankih filmova čiste EC, i nanokompozitnih membrana EC-$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$</i>	128
4.2.2.4 <i>Rendgensko-difrakometrijska analiza (XRD) tankog filma nanokompozitne membrane EC-$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$</i>	133
4.2.2.5 <i>FTIR analiza tankih filmova čiste EC, i nanokompozitne membrane EC-$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$</i>	134
4.2.2.6 <i>Mikrotvrdoća tankih filmova čiste EC, i nanokompozitnih membrana EC-$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$</i>	135
4.2.2.7 <i>Ispitivanje zatezanjem tankih filmova čiste EC, i nanokompozitnih membrana EC-$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$</i>	137
4.2.2.8 <i>Ispitivanje permeabilnosti (propustljivosti) nanokompozitnih membrana EC-$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$</i>	140
5. ZAKLJUČAK	143
Literatura:	146

1. UVOD

Sredinom prošlog veka prve sintetičke membrane počele su da se koriste za separacione procese, i ubrzo nakon toga, pojavilo se mnoštvo drugih oblasti njihove primene. One su postale ključne komponente veštačkih organa i uređaja za kontrolisano otpuštanje aktivnih supstanci, kao i za hemodijalizu. Takođe, industrijske potrebe za uštedom energije iz neobnovljivih prirodnih izvora otvorile su polje za primenu membranske tehnologije kod separacije gasova. Usled rastućih potreba za prečišćavanjem i tretiranjem vode, razvijaju se membrane koje nalaze primenu u desalinaciji morske vode korišćenjem reversne osmoze i u procesu dobijanja visoko kvalitetne industrijske vode mikro- ultra- i nanofiltracijom. Iz svega navedenog, može se zaključiti da je oblast membranske tehnologije veoma atraktivna za izučavanje, kako sa naučne, tako i sa industrijske tačke gledišta. Separacija vazduha se uveliko koristi za proizvodnju kiseonika i obogaćivanje vazduha u različitim industrijskim poljima, od proizvodnje hemikalija do medicinskih sredstava. Uopšteno gledano, najčešće primenjene metode za separaciju vazduha mogu se podeliti u dve glavne kategorije, kriogene i nekriogene. Među njima, kriogena destilacija i adsorpcija pri promeni pritiska spadaju u najstarije i najkorišćenije tehnike za proizvodnju vazduha obogaćenog kiseonikom. Iako ove tehnike obezbeđuju visoku čistoću kiseonika, one takođe zahtevaju visoke troškove proizvodnje i potrošnju energije, što je veliki nedostatak u današnje vreme kada se industrija usmerava ka ekološki prihvatljivijim procesima. Membranska tehnologija za separaciju gasova je još uvek relativno mlada sa razvojne tačke gledišta, ali sa velikom perspektivom u budućnosti. Prve membrane su dominantno bile sastavljene od keramičkih i metalnih materijala jer ove klase materijala nude odlična mehanička i termička svojstva, ali takođe uključuju i visoke operativne troškove. Napredak u nauci o polimerima i polimernom inženjerstvu otvorio je mogućnosti za korišćenje polimernih materijala u membranskoj tehnologiji za separaciju gasova, nudeći jednostavnu preradu, niske troškove, sa potencijalnom proizvodnjom kiseonika visoke čistoće. Veliki nedostatak polimernih materijala leži u slabijim mehaničkim svojstvima u odnosu na metalne i keramičke materijale. Ovaj nedostatak se može prevazići uvođenjem nanočestica u polimernu matricu, čime se mogu poboljšati i separaciona svojstva

membrana. Nanokompoziti na bazi etilceluloze sa metalnim i keramičkim česticama već su predstavljeni u nekoliko studija kao potencijalni materijali za membrane. Posebno je interesantna nova klasa membrana pod nazivom *magnetne membrane*, koje se dobijaju ubacivanjem magnetnih prahova u polimernu matricu. Kod magnetnih membrana separacija se vrši na osnovu razlike u magnetnim svojstvima gasova, i mogu se koristiti za uspešno razdvajanje smeše sličnih gasova, kao što je smeša O_2/N_2 .

Pored primene za separaciju gasova, membrane na bazi polimernih materijala koriste se i za tretman otpadnih voda koje u sebi sadrže organske i neorganske nerazgradive zagađujuće supstance. Poli(etar sulfon) (PES) predstavlja jedan od najznačajnijih polimera koji se koriste za dobijanje adsorpcionih membrana za uklanjanje jona teških metala iz vode. Hidrogelovi su se izdvojili kao nova klasa membranskih materijala visokog kapaciteta adsorpcije i mogućnosti funkcionalizacije, ali izrazito slabih mehaničkih svojstava. Kombinacijom jačeg polimera sa hidrogelom, moguće je dobiti materijal znatno poboljšanih mehaničkih svojstava, bez značajnog narušavanja adsorpcionog kapaciteta hidrogela.

Fokus ove doktorske disertacije je na pripremi i karakterizaciji nanokompozitnih magnetnih membrana za separaciju gasova, kao i na procesiranju i karakterizaciji polimernih membrana za uklanjanje jona teških metala iz vode. Nanokompozitne magnetne membrane dobijene su ubacivanjem nanočestica barijum ferita ($BaFe_{12}O_{19}$) i stroncijum ferita ($SrFe_{12}O_{19}$) u etil celulozu. Stvaranjem magnetnog polja u membrani, nanočestice obezbeđuju prolaz paramagnetnog kiseonika, dok se očekuje delimično odbijanje dijamagnetnog azota pri separaciji njihove smeše, čime se postiže obogaćenje smeše kiseonikom. Pored toga, nanočestice doprinose mehaničkom ojačanju polimerne matrice, obezbeđujući veću izdržljivost membrana pri eksploataciji. Jednostavnom metodom izlivanja filmova moguće je dobiti membrane dobrih mehaničkih i separacionih svojstava, gde se uvođenjem magnetnog polja tokom procesiranja može kontrolisati i morfologija. Polimerne ultrafiltracione membrane za uklanjanje jona teških metala iz vode dobijene su kombinovanjem PES i hidrogela na bazi 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonske kiseline (AMPS). Membrane su dobijene kombinovanjem postojećih postupaka, sa ciljem pojednostavljena sinteze i uštede troškova u eventualnoj proizvodnji. Korišćeni su postupci fotopolimerizacije i fazne inverzije. Glavne prednosti membranske strukture dobijene na ovaj način su izrazito poboljšana mehanička

svojstva. Struktura dobijenih asimetričnih poroznih membrana sastoji se od gustog sloja bogatog PES i poroznog sloja bogatog hidrogelom. Sloj PES treba da obezbedi dobra mehanička svojstva, dok porozni sloj bogat hidrogelom omogućava visok adsorpcioni kapacitet.

U eksperimentalnom delu doktorske disertacije će biti predstavljeni polazni materijali korišćeni tokom procesiranja membrana na bazi PES i AMPS i magnetnih nanokompozitnih membrana EC-BaFe₁₂O₁₉ i EC-SrFe₁₂O₁₉, koje su predmet istraživanja ove doktorske disertacije. Biće opisan postupak sinteze polimera, priprema rastvora polimera, dispergovanje nanočestica, kao i procesiranje membrana. Takođe, biće dat uvid u optimizaciju procesnih parametara za dobijanje membrana najpogodnijih mehaničkih, adsorpcionih i separacionih svojstava, kao i metode i uslovi karakterizacije polaznih materijala i dobijenih nanokompozitnih i polimernih membrana.

Odeljak rezultati i diskusija će biti podeljen u dva poglavlja. Prvo poglavlje će obuhvatiti analizu eksperimentalnih rezultata vezanih za procesiranje i karakterizaciju membrana za uklanjanje jona teških metala iz vode na bazi PES i AMPS. U drugom poglavlju će biti predstavljene magnetne nanokompozitne membrane za separaciju gasova, gde su kao ojačanje korišćene magnetne nanočestice BaFe₁₂O₁₉ i SrFe₁₂O₁₉, dok je za matricu odabrana etilceluloza.

U zaključku će biti izvršeno poređenje različitih membrana, uz navođenje prednosti i nedostataka svake od njih.

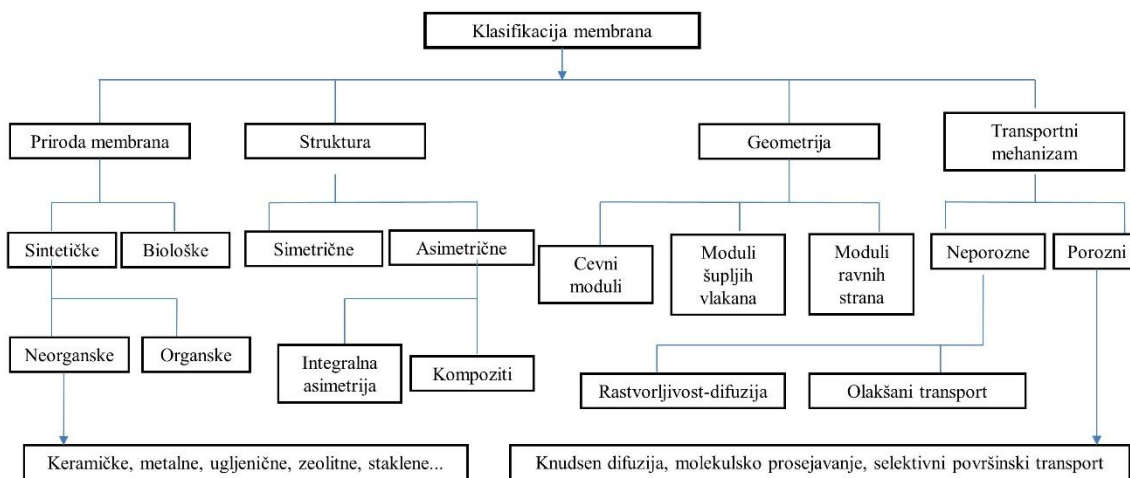
2. TEORIJSKI DEO

2.1 Definicija i podela membrana

Membrana se može definisati kao polupropustljiva barijera ili granica između dve faze i predstavlja srce svakog membranskog procesa [1]. Debljina membrana se kreće od svega nekoliko mikrometara, pa sve do nekoliko milimetara; mogu biti homogenog ili heterogenog sastava, transport kroz membrane može biti aktivan ili pasivan, pri čemu se pasivan postiže razlikom u pritisku, temperaturi ili koncentraciji [2]. Membrane mogu biti prirodne ili sintetičke, mogu nositi pozitivno ili negativno naelektrisanje, ili mogu biti neutralne, kao i bipolarne. Podela membrana prikazana je na slici 2.1 [3].

Za izučavanje membrana najvažnije su sledeće podele:

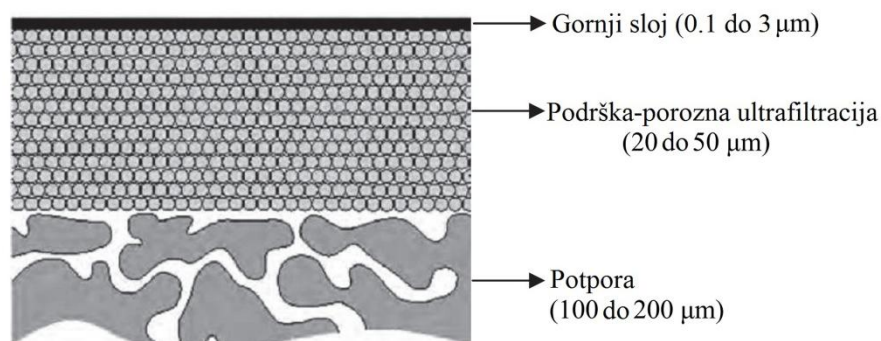
- prema strukturi,
- prema vrsti materijala od kojih su napravljene.



Slika 2.1 – Podela membrana

Membrane se prema strukturi dele na neporozne i porozne [1]. Presek membrane može biti izotropan (simetričan), integralno anizotropan (asimetričan), dvo- ili višeslojan, kompozit od tankih filmova ili kompozit sa smešom matrica. Debljina simetričnih poroznih i neporoznih membrana kreće se od 10 do 200 μm [2]. Preokret u industrijskoj primeni membrana došao je sa razvojem asimetričnih membrana [4,5]. One sadrže veoma tanak gornji sloj (0,1-0,5 μm) i poroznu podršku (50-150 μm). Asimetrične membrane imaju veću propustljivost u poređenju sa simetričnim membranama zbog

veoma male debljine. Na slici 2.2 dat je šematski prikaz poprečnog preseka asimetrične membrane.



Slika 2.2 – Šematski prikaz poprečnog preseka asimetrične membrane

Otpor prenosu mase kod svih membrana, kao i brzina propustljivosti, obrnuto su proporcionalni njihovoj debljini. Dok makroporozne membrane mogu biti umerene debljine, membrane sa malim porama (ili bez pora), moraju imati minimalnu moguću debljinu. Ovo se postiže kod integralno asimetričnih membrana napravljenim od materijala koji poseduje naglašen gradijent poroznosti i veoma tanak sloj (< 1 mm) sa najmanjim porama, ili kompozitnim membranama u obliku tankog filma, gde se selektivni sloj nalazi na poroznom sloju od drugog materijala; u oba slučaja, topologija sloja omogućava visoku mehaničku stabilnost pri minimalnom ukupnom otporu.

Prema poreklu, razlikuju se biološke i sintetičke membrane. U ovoj doktorskoj disertaciji istraživanja su usmerena na sintetičke membrane, te će one biti detaljnije predstavljene. Sintetičke membrane se prema vrsti materijala od kojih su napravljene mogu podeliti na:

- keramičke
- metalne
- polimerne i
- kompozitne.

2.1.1 Keramičke membrane

Jedinstvena termička, hemijska i mehanička svojstva keramičkih membrana daju im značajne prednosti u odnosu na polimerne membrane, membrane od nerđajućeg čelika i

tehnike konvencionalne filtracije (filtracija rotacionog bubnja, dekantovanje, centrifugiranje i filtriranje) u mnogim primenama [6-12]. Izuzetna fizička i hemijska stabilnost keramičkih membrana omogućava im reproduktivnost performansi tokom dužeg vremenskog perioda, što je i dokazano u brojnim industrijskim instalacijama [13]. Tipične keramičke membrane izrađuju se u slojevima različitih dimenzija pora: sloj supstrata (ili podloge) i tanki sloj za odvajanje (ili gornjeg sloja). Podloge se izrađuju korišćenjem praha metalnih oksida, u koje se dodaju vezivna sredstva i plastifikatori, a dobijena smeša se presuje ili obrađuje ekstruzijom. Čestice metalnog oksida se talože na podlozi, i potom sinteruju kako bi se formirao hemijski vezan sloj membrane. Prema tome, veličina pora membrane je u velikoj meri određena ne samo veličinom deponovanih čestica, već i uslovima sinterovanja.

2.1.2 Metalne membrane

U najkorišćenije metalne membrane trenutno spadaju Pd i legure Pd-Ag. Najčešće se koriste za separaciju vodonika [14]. Uprkos vrlo dobrim performansama Pd i Pd-Ag membranskih legura, mora se uzeti u obzir da je Pd veoma skup. Takođe, Pd u određenim uslovima pokazuje izuzetno krto ponašanje. Zbog toga se proteklih nekoliko godina ulaže veliki napor u istraživanju alternativnih membrana.

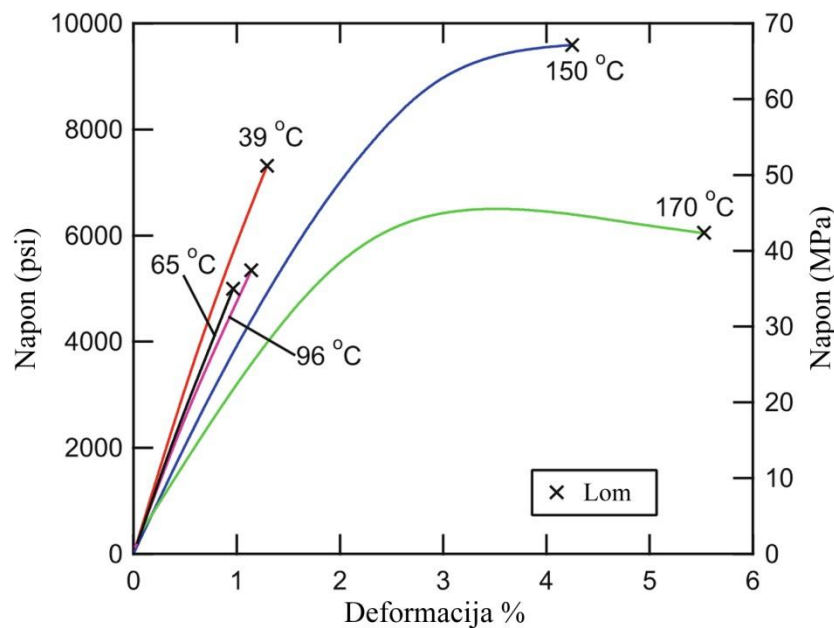
Metalne membrane na bazi hemijskih elemenata različitih od Pd mogu biti validna alternativa, jer pokazuju visoku selektivnost pri separaciji gasova, kao i radni temperaturni opseg od 300 °C do 600 °C [15]. Zaista, neki metali pokazuju propustljivost koja je uporediva sa, ili čak i veća od Pd [16]. Mnogi od njih (Ni, Co, Nb i Zr) imaju znatno nižu tržišnu cenu, te se stoga smatraju adekvatnim alternativama paladijumu. Međutim, kristalni materijali obično postaju kruti kada su hidrogenovani. Shodno tome, poslednjih nekoliko godina, značajan napor bio je posvećen istraživanju metalnih amorfni membrana [15,17,18]. One ne postaju krte i stabilne su barem do 350 °C [19-21]. U dosadašnjim istraživanjima, napravljeni su različiti tipovi membrana za separaciju vodonika na bazi legura Ni-Al, V-Al, V-Ni-Al, Nb-Mo, Nb-Pd, Nb-Ti-Ni, V-Ti, V-Co i Zr-Ti-Ni, predviđenih za rad u temperaturnom opsegu između 748 °C i 946 °C, kao i V-Cr-Ti za rad u opsegu od 1066 °C do 1196 °C. U nekim slučajevima istraženo je i obogaćivanje drugim legirajućim elementima, kao što su Co, Hf, Ti, Ta, Sn, Si, Pd, Cu i Al [18,22]. Takođe, dodavanje Nb u Ni-Zr legure daje pozitivne efekte:

povećava temperaturu kristalizacije i jačinu loma, dok smanjuje krtost [19-21, 23]. Međutim, jedan od potencijalnih problema pri radu sa amorfnim membranama je njihova sklonost ka kristalizaciji pri zagrevanju na temperature blizu 400 °C, jer je kristalna faza obično krtija od amorfne. Iz tog razloga je za svaki novi sastav amorfne membrane potrebno preliminarno ispitivanje procesa kristalizacije, sa ciljem odabira pogodne modifikacije [24-26].

2.1.3 Polimerne membrane

Membrane na bazi polimernih materijala imaju širok opseg primene u industriji i medicini, od različitih vrsta filtracije, do separacije gasova [27-33]. Izbor polimera bazira se na specifičnim svojstvima, kao što su termička, hemijska i mehanička, koja zavise od strukturnih faktora [2]. Uopšteno, svi se polimeri mogu koristiti kao materijali za membrane, ali hemijska i fizička svojstva su toliko različita, tako da se samo određen broj polimera koristi u praksi [34,35].

Polimeri koji imaju strukturu u obliku linearnih ili razgranatih makromolekula među kojima vladaju slabe vodonične veze ili intermolekulske sile, kao što su van der Waalove (van der Waals) spadaju u termoplastične polimere [36-38]. S obzirom na to da imaju veoma dugačke lance, grade potpuno amorfne ili delimično kristalne strukture (kristalinične). Svojstva termoplastičnih polimera uglavnom potiču od svojstava monomera, kao i od visokih molskih masa. Amorfni polimeri mogu posedovati dobra mehanička svojstva zahvaljujući prepletajima makromolekula koji deluju kao umreženja, dok su kod kristaliničnih zaslužni segmenti visoke uređenosti molekula. Zagrevanjem termoplastičnih polimera dolazi do rasplitanja lanaca i raskidanja sekundarnih veza, povećava se pokretljivost makromolekula i postaju podobni za oblikovanje pod pritiskom. Zadati oblik zadržavaju nakon hlađenja. Mehanička svojstva polimernih materijala zavise kako od temperature, tako i od brzine opterećenja, što je svojstveno njima. Uticaj temperature na mehaničko ponašanje krtog polimera prikazano je na slici 2.3.



Slika 2.3 – Uticaj temperature na mehaničko ponašanje krtog polimera [38]

Polimerni materijali se zagrevanjem do temperature ostakljivanja (T_g), menjaju od čvrstih do mekih, sličnih koži; pri dostizanju T_g moduli se smanjuju čak pet redova veličine. Kada se primeni opterećenje, polimeri daju trenutnu elastičnu deformaciju praćenu sporom viskoznom deformacijom, što je posledica izražene viskoelastičnosti. Daljim rastom temperature, polimer pokazuje gumoliko ponašanje i sposobnost elastičnog deformisanja pod dejstvom spoljnih opterećenja. Kristalinični termoplastični polimeri pokazuju oštar prelaz u tački topljenja, označenoj kao T_m , dok kod amorfnihi fazni prelaz prvog reda ne postoji, već direktno prelaze u viskozno tečno stanje. Tokom hlađenja se ponovo uspostavljaju sekundarne veze među molekulima i polimer očvršćava u zadatom obliku. U termoplastične polimere spadaju: poliakrilati, polietilen, polipropilen, polivinilhlorid, polistiren, poliamidi, polikarbonati, polisulfon, etilceluloza i dr.

Polimerni lanci termoumrežavajućih polimera grade krute trodimenzione mreže povezivanjem kovalentnim vezama. Ključna razlika u odnosu na termoplastične polimere je u ponašanju pod dejstvom toplote. Naime, umreženi polimeri se ne tope pri zagrevanju. Mehanička svojstva i temperatura ostakljivanja im zavise od dužina segmenata između čvorova umrežavanja, kao i od gustine umrežavanja. Ukoliko je visoka gustina umrežavanja, nemoguće je uočavanje prelaska u staklasto stanje. Za

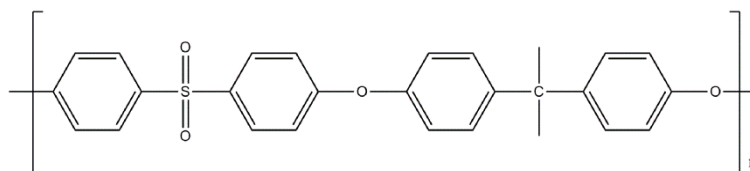
izradu kompozita od termoumrežavajućih matrica najčešće se koriste fenolformaldehidne, poliestarske i epoksidne smole.

2.1.3.1 Podela polimernih membrana

Polimerne membrane mogu biti porozne ili neporozne [39]. Kod poroznih membrana, na izbor materijala utiču proces pripreme membrana, hemijska i termička stabilnost, dok kod neporoznih značajan uticaj ima sastav membrane. Najznačajnija svojstva membrana, kao što su selektivnost i permeabilnost, zavise od različitih faktora kod poroznih i neporoznih membrana na bazi polimera. Selektivnost poroznih membrana uglavnom je određena dimenzijama pora, dok je kod neporoznih uticajan faktor mogućnost stupanja membrane u interakciju sa permeatom. Izbor materijala takođe utiče na adsorpciju i hemijsku stabilnost, što znači da se polimerni materijal ne određuje samo na osnovu potrebnog protoka i selektivnosti, već su značajna i hemijska i termička svojstva materijala [40,41]. Glavni problem koji se javlja kod poroznih polimernih membrana predstavlja opadanje protoka usled koncentracione polarizacije i nagomilavanja nečistoća ili drugih supstanci koje dovode do začepljenja pora. Nedostatak neporoznih membrana predstavlja slab odnos selektivnost/permeabilnost, kao i nestabilnost tokom procesiranja (bubrenje, plastifikacija) [42-44].

Najčešće korišćeni polimeri za pripremu membrana su polietarsulfon, poliakrilonitril, estri i etri celuloze, poliimid, poli(etarimid), alifatski poliamidi, poli(vinilidenfluorid), polietaretarketon [45]. Od navedenih polimera, najznačajniji su polisulfon i polietarsulfon, zbog velike hemijske i termičke stabilnosti, što se vidi prema vrednostima temperature ostakljivanja (PSf: $T_g = 190\text{ }^\circ\text{C}$; PES: $T_g = 230\text{ }^\circ\text{C}$), kao i biološke otpornosti. Ovi polimeri se često koriste i kao osnovni materijali za kompozitne membrane. Izbor polimera je značajan jer određuje koji će se sistem rastvarača i nerastvarača koristiti. Na slici 2.4 prikazana je struktura polietarsulfona, koji je odabran kao jedan od materijala za pravljenje membrana u ovom istraživanju. PES je izabran kao polimer vrlo dobrih svojstava (cena, odlične provodne svojstva na povišenim temperaturama, visoke otpornosti na toplotu i zapaljivost, male težine, dobre otpornosti na udar kao i hemijske otpornosti) i priprema membrana sa njim postupkom fazne inverzije je vrlo jednostavna, jer se kao nerastvarač u koagulacionom kupatilu

koristi voda. Kao rastvarači se uglavnom koriste N-metilpirolidon (NMP) [13-15], N,N-dimetilformamid (DMF) [16], N,N-dimetilacetamid (DMAc) [17].



Slika 2.4 – Hemijska struktura polietarsulfona (PES)

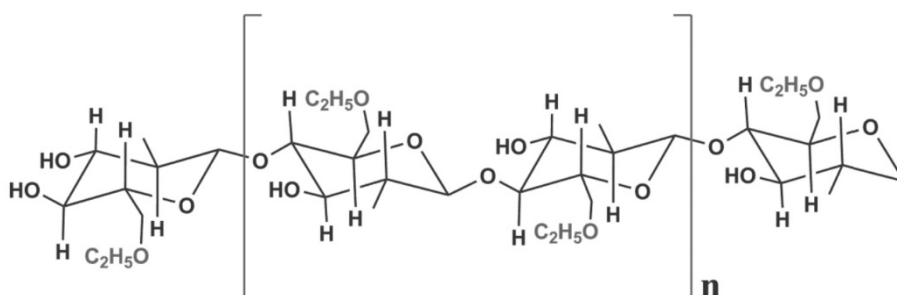
Hidrogelovi su relativno nova i veoma interesantna klasa polimernih materijala, kako sa naučne, tako i sa industrijske strane [46]. Nerastvorni su u vodi usled prisustva hemijskih ili fizičkih ukrštanja, ali mogu da bubre, što im omogućava da adsorbuju velike količine vode. Sintetički hidrogelovi mogu imati različite funkcionalne grupe, te stoga imaju širok spektar mogućih primena, prvenstveno u biološkim naukama, uključujući bioseparacije, kontrolisano oslobađanje, obradu rane, kontaktna sočiva, inženjering tkiva i senzorske aplikacije [47,48]. Međutim, s obzirom na to da njihova hemijska struktura može uključiti veoma različite funkcionalne grupe, istraživani su i hidrogelovi za kontrolu zagađenja, posebno za uklanjanje jona teških metala [49]. Monomer koji sadrži sulfonske grupe, kao što je AMPS (2-akrilamido-2-metilpropan sulfonska kiselina) koristi se kao osnova građe ovih hidrogelova [50,51].

Pored navedenih, estri i etri celuloze spadaju u najvažnije polimere za procesiranje neporoznih membrana.

Primena prirodnih polimera u membranama

Celuloza spada u polisaharide molekulske mase do 1500000 g/mol. Može se prevesti u estre (acetat ili nitrat celuloze) ili u etre (etilceluloza) [52-54]. Alkoholne hidroksil grupe celuloze su polarne i mogu biti zamenjene nukleofilnim grupama u jako kiseljoj sredini. Različiti agensi se mogu primeniti u procesu esterifikacije, ali uglavnom se koriste azotna kiselina ili organske kiseline (npr. sirćetna kiselina) za generisanje estara celuloze, koji služe za mikroporozne membrane. Hidrofilna kristalna struktura se dobija pravilnim ponavljanjem linearnih lanaca, što je korisno za membranske procese u vodenim rastvorima, poput dijalize bubrega. S obzirom na to da celulozne membrane imaju niske adsorpcione karakteristike, vrlo su korisne za biofarmaceutske procese, gde

proteini izazivaju brzo onečišćenje membrana. Celuloza pokazuje nestabilnost pri visokom pH, što ograničava njenu primenu. Ovaj problem se može prevazići hemijskom stabilizacijom i čišćenjem membrane sa 1,0 M NaOH u ograničenim vremenskim periodima. Etil etar celuloze se može dobiti iz drvene pulpe ili pamuka tretiranjem alkalijama i etilacijom alkalne celuloze etil hloridom. Praktično je nerastvorljiv u vodi, glicerolu i propan-1,2-diolu, ali je rastvorljiv u određenim organskim rastvaračima, u zavisnosti od sadržaja etoksila. Etilceluloza (EC) koja sadrži manje od 46-48% etoksil grupa je slobodno rastvorljiva u tetrahidrofuranu, metil acetatu, hloroformu i mešavinama aromatičnih ugljovodoničnih etanola. Ukoliko sadrži 46 do 48% ili više etoksilnih grupa je rastvorljiva u etanolu, metanolu, toluenu, u hloroformu i etil acetatu. Etilceluloza je netoksičan, stabilan, stišljiv, inertan, hidrofobni polimer, koji se široko koristi za pripremu farmaceutskih formi za doziranje. Na slici 2.5 prikazana je strukturna formula etilceluloze koja je korišćena kao materijal za membrane u ovoj doktorskoj disertaciji.



Slika 2.5 – *Struktura etilceluloze*

2.1.3.2 Mehanička svojstva polimernih materijala

Gledajući iz ugla primene polimernih materijala, posebno su zanimljiva njihova mehanička svojstva, koja zavise od vremena dejstva sile, kao i od temperature [55,56]. Za primenu polimernih materijala pod različitim radnim uslovima, podjednako je važno poznavanje ponašanja u uslovima kratkotrajnog i dugotrajnog opterećenja. Kao kratkotrajno opterećenje definiše se ono opterećenje pri kojem od početka dejstva opterećenja do postizanja loma prođe vrlo kratko vreme (~ 1 min). Ova definicija ukazuje na zavisnost mehaničkih svojstava polimernih materijala od trajanja

opterećenja. Pri dugotrajnom statičkom opterećenju dolazi do *puzanja*, a pri dinamičkom opterećenju do *zamora* materijala [57]. Tabela 2.1 prikazuje svojstva definisana različitim vremenom trajanja dejstva sile. Statička izdržljivost se definiše kao najveće dugotrajno statičko naprezanje koje materijal može da izdrži praktično beskonačno dugo, a dinamička izdržljivost kao najveće dinamičko naprezanje koje materijal može izdržati beskonačno veliki broj ciklusa. Ponašanje polimernih materijala pri dinamičkom opterećenju vrlo je složena pojava. Pri dinamičkom opterećenju dolazi do sinergije mehaničkog i toplotnih uticaja. Polimerni materijali prigušuju vibracije prouzrokujući generisanje toplote usled slabe toplotne provodljivosti, što rezultuje povišenjem temperature samog materijala. Temperatura utiče na mehaničko ponašanje termoplastičnih polimera zato što između lanaca vladaju slabe Van der Valsove sile. Na niskim temperaturama se polimer ponaša kao kruto telo, dok sa porastom temperature pokazuje gumoliko i kožasto ponašanje sve do temperatura faznih prelaza, kada potpuno gubi originalna svojstva [58].

Tabela 2.1 – Mehanička svojstva u zavisnosti od dužine dejstva opterećenja

Kratkotrajna svojstva		Dugotrajna svojstva	
Udarno opterećenje	Statičko opterećenje	Statičko opterećenje	Dinamičko opterećenje
- žilavost	- čvrstoća - modul elastičnosti - tvrdoća	- statička izdržljivost (puzanje)	dinamička izdržljivost (zamor materijala)

Pri procesiranju membrana na bazi hidrogelova veoma je značajno ostvariti zadovoljavajuća mehanička svojstva, koja dalje određuju efikasnost njihove primene pod dejstvom sile. Mehanička svojstva hidrogelova se mogu opisati kombinovanjem teorije gumolike elastičnosti i teorije viskoelastičnosti, posebno kod hidrogelova visoke gustine umreženosti. Kao i kod ostalih polimera, na mehanička svojstva hidrogelova utiče veliki broj faktora koji mogu biti strukturni ili spoljašnji. U strukturne spadaju struktura monomera, nadmolekulska struktura, molarna masa, gustina umreženosti, kristaliničnost, kao i aditivi. Neki od spoljašnjih faktora koji utiču na ponašanje hidrogelova su temperatura, vreme, brzina opterećenja i termička istorija. Među različitim metodama za ispitivanje mehaničkih svojstava hidrogelova kao

najadekvatnije su se pokazale zatezanje, dinamičko-mehanička analiza i oscilatorna reometrija [59].

2.1.4 Kompozitne membrane

Kompozitni materijali predstavljaju višekomponentne materijale sastavljene od dve ili više faza odvojenih međufaznom granicom [60-62]. Fizičko-mehanička svojstva kompozita značajno se razlikuju od svojstava polaznih konstituenata [63,64].

Ideja sjedinjavanja više različitih materijala u kompozit potiče od potrebe za modifikacijom postojećih materijala. Prve upotrebe kompozita datiraju još iz perioda 1500 p.n.e., kada su ljudi gradili kuće kombinovanjem slame i gline. Sa razvitkom civilizacije i potrebe za korišćenjem novih materijala, došlo je do ekspanzije proizvodnje i unapređenja kompozitnih materijala na industrijskom nivou. Formiranjem kompozita dolazi do poboljšanja strukturnih, termičkih, hemijskih i drugih svojstava polaznih komponenata. Kao rezultat sinergije svojstava različitih polaznih materijala, kompoziti poseduju neke od sledećih svojstvenih odlika: velika čvrstoća i krutost, mala gustina i masa, otpornost na koroziju i visoke temperature, hemijska inertnost, mogućnost obrade i oblikovanja u raznovrsne oblike, izdržljivost i postojanost [65]. Razvoj savremenih kompozita zasnovan je na mogućnosti dizajniranja njihove strukture i svojstava različitim metodama sinteze i procesiranja. Rezultujući skup svojstava kompozitnog materijala moguće je postići sjedinjavanjem polaznih komponenata na makroskopskim, mikroskopskom i nano nivou. Kako potreba za novim, naprednijim materijalima konstatno raste, vrše se kontinualna istraživanja mogućnosti različitih kombinovanja osnovnih klasa materijala: metala, keramike i polimera. Ciljanim odabirom konstituenata i proizvodnog procesa, moguće je procesirati kompozite različitih svojstava i namene - od materijala namenjenih svakodnevnom životu, preko materijala za građevinsku, vojnu, automobilsku, vazduhoplovnu industriju, medicinu i elektroniku, sve do materijala specijalne namene, kao što je kosmička industrija. Membranska tehnologija spada u mlade grane industrije u kojoj se poslednjih godina istraživanja takođe okreću ka kompozitima, sa ciljem poboljšanja separacionih i mehaničkih svojstava postojećih materijala.

2.1.4.1 Struktura i podela kompozitnih materijala

Kompozit čini kontinualna faza u koju je ugrađena jedna ili više diskontinualnih faza, pri čemu se kontinualna faza naziva matrica, a diskontinualna faza aktivni punilac ili ojačanje. Ukoliko diskontinualna faza može modifikovati neko od svojstava kompozita, kao što su toplotna, akustična, električna, magnetna ili optička svojstva, onda se naziva aktivni punilac [63,66]. S obzirom na to da su faze odvojene vidljivom međufaznom granicom, strukturni elementi kompozitnog materijala zadržavaju fizička i hemijska svojstva koja su posedovali pre sjedinjavanja u kompozit. Stoga svojstva samih kompozitnih materijala zavise i od kontinualne i od diskontinualne faze (veličina i raspored konstituenata, kao i formirane veze između njih), kao i od međufazne granice formirane između njih. Odabirom konstituenata i kontrolom njihovih masenih odnosa u kompozitu, moguće je dobiti materijale željene gustine, čvrstoće, tvrdoće, žilavosti, otpornosti na koroziju i habanje, magnetnih i električnih svojstava, itd.

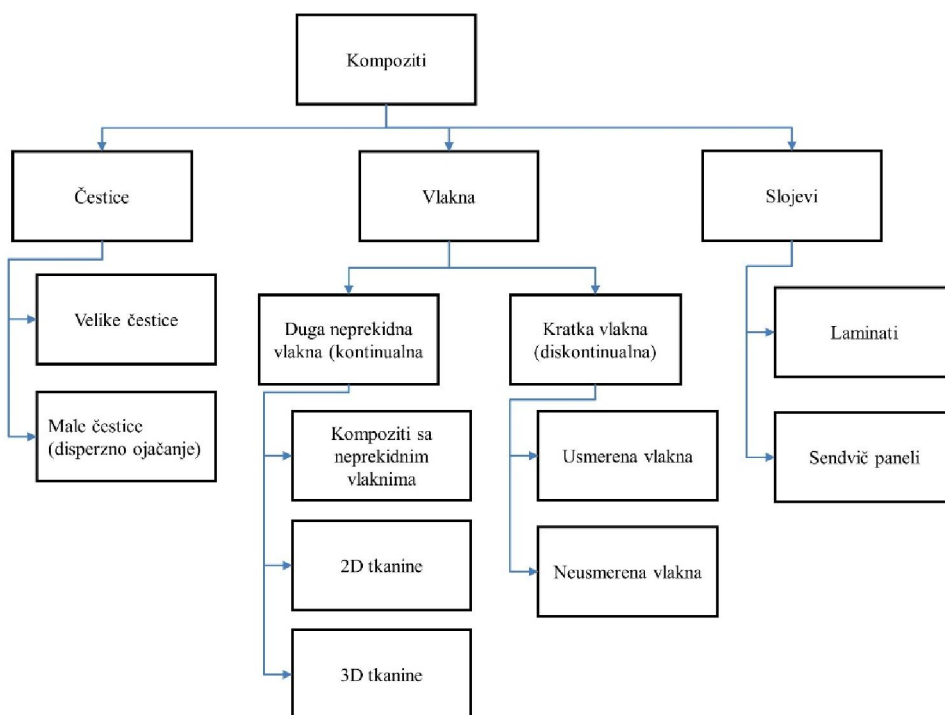
Osnovne funkcije kontinualne faze (matrice) su da povezuje ojačanja u celinu određenog oblika, da prenosi spoljašnje opterećenje na ojačanja, kao i da ih međusobno izoluje kako bi pojedinačno delovala u zaustavljanju širenja prslina. Matrica može biti polimerna, metalna, keramička ili ugljenična. Diskontinualna faza (ojačanje) ima ulogu nosioca mehaničkog opterećenja ili modifikaciju pomenutih svojstava kompozita. Međufazna granica između matrice i ojačanja ima važnu ulogu u određivanju svojstava kompozitnog materijala, naročito ukoliko postoji velika razlika između termičkih i elastičnih svojstava matrice i ojačanja [67]. Takođe, povezivanje ojačanja i matrice hemijskom vezom ili adhezijom obezbeđuje međufazna površina. U neka od očekivanih poželjnih svojstava koja mogu posedovati kompoziti, u zavisnosti od prirode konstituenata i načina procesiranja, spadaju niska gustina, visoka čvrstoća, visoka specifična čvrstoća i krutost, visoka otpornost na koroziju i habanje, kao i dimenziona stabilnost [61]. Fizička i hemijska svojstva kompozitnih materijala zavise od udela pojedinačnih konstituenata i njihovih svojstava, kao i orijentacije diskontinualne faze. Kompozit može biti izotropan, u slučaju ekvialsijalne ili nasumične orijentacije diskontinualne faze, anizotropan, u slučaju orijentacije diskontinualne faze u istom pravcu, ili ortotropan, ukoliko su svojstva materijala različita u dva pravca. Među

svojstva koja su direktno povezana sa orijentacijom ojačanja spadaju Poasonov koeficijent, krutost, čvrstoća, termičko širenje, termička i električna provodljivost.

Najčešće korišćeni vid klasifikacije kompozitnih materijala je prema

- obliku ojačanja i
- vrsti matrice.

Podela kompozitnih materijala prema geometrijskom obliku ojačanja prikazana je šematski na slici 2.6.



Slika 2.6 – Podela kompozitnih materijala prema obliku dispergovane faze [58]

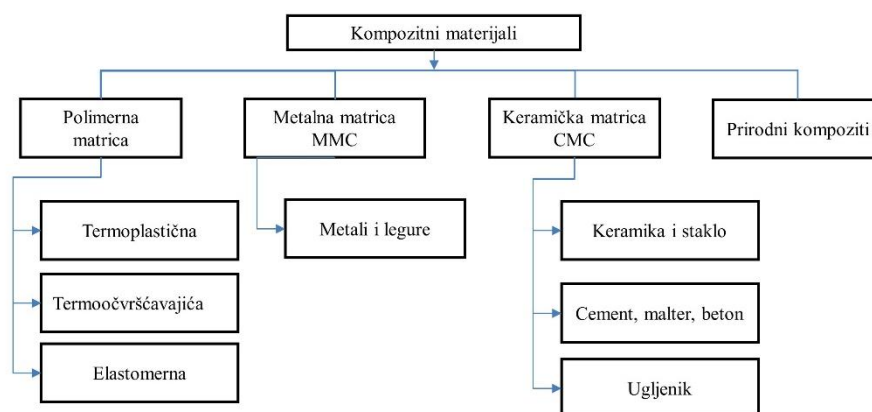
Najveći značaj za svojstva kompozitnog materijala ojačanog česticama predstavlja činjenica da su čestice po svojoj prirodi nevlaknaste, odnosno, ekvialksijalne su [68]. Čestice se mogu klasifikovati prema:

- načinu dobijanja – prirodne ili sintetske,
- prema poreklu – organske ili neorganske,
- funkciji koju obavljaju – inertne, poluaktivne ili aktivne,
- obliku – sferične, kubne, tetragonalne, pločaste ili nepravilnog oblika.

Kompoziti ojačani česticama dele se na kompozite ojačane grubim česticama i kompozite ojačane finim česticama. U grube čestice spadaju one znatno veće od 1 μm , te je njihov zapreminski udeo u kompozitnom materijalu veliki. Fine čestice imaju dimenzije od 10 do 100 nm. Kompoziti kod kojih je čestično ojačanje reda veličine do 100 nm nazivaju se nanokompoziti [69]. Odlika ovih materijala su izuzetno visoke vrednosti čvrstoće i žilavosti sa malim masenim udelima ojačanja, kao i velika vrednost specifične površine. Interakcija čestica/matrica koja vodi ka ojačavanju dešava se na atomskom ili molekulskom nivou. Matrica uglavnom ima ulogu glavnog nosioca opterećenja, ali dispergovane čestice ometaju kretanje prsline. Kao rezultat ove sinergije, dolazi do smanjenja plastične deformacije, što dovodi do viših vrednosti zatezne čvrstoće i tvrdoće. Takođe, procesiranjem čestičnih nanokompozitnih materijala moguće je poboljšati električna i magnetna svojstva polimera.

Vlakno je definisano kao materijal kod koga je odnos dužina/prečnik veći od 100. S obzirom na to da imaju ulogu nosioca opterećenja u kompozitu, vlakna za ojačavanje moraju posedovati visoki modul elastičnosti, visoku i uniformnu zateznu čvrstoću, zadovoljavajuću termičku postojanost kao i izraženo elastično ponašanje prilikom opterećivanja [70,71]. Vlakna mogu biti kontinualna ili kratka, kao i individualna (monofilament), ili u vidu snopa (multifilament). Struktura vlakna može biti različita: nekristalna (staklo), monokristalna (viskersi), polikristalna (metal, keramika) ili višefazna. Na osnovu geometrijskih parametara, vlakna se dele na viskerse, vlakna i žice.

Podela kompozitnih materijala na osnovu vrste kontinualne faze prikazana je šematski na slici 2.7.



Slika 2.7 – Podela kompozitnih materijala prema vrsti kontinualne faze [58]

Kompoziti sa keramičkom matricom sadrže keramičku matricu koja može biti oksidna (Al_2O_3 , SiO_2 , barijum-, litijum- i kalcijum-alumosilikatna) ojačanu česticama ili kratkim monokristalnim vlaknima -viskersima. Keramika je opšte poznata kao materijal otporan na puzanje koji zadržava dobru mehaničku otpornost pri visokim temperaturama, dok je njen osnovni nedostatak sklonost krutom lomu, što se može prevazići ugradnjom čestica ili viskera u keramičku matricu. Veća žilavost loma se postiže međusobnim delovanjem propagirajuće prsline i ojačanja, pri čemu čestice ili viskeri sprečavaju napredovanje prsline. U slučaju keramičkih kompozita ojačanih česticama cirkonijum oksida (ZrO_2), usporavanje je posledica naprezanja indukovane fazne transformacije čestica ZrO_2 u neposrednoj blizini prsline, što rezultira pojavom kompresionih napona, pri čemu se prsline zatvara. Kod kompozita ojačanih keramičkim viskerima usporavanje se temelji na zaobljavanju vrha prsline, premošćavanju prsline, apsorpciji energije tokom razvlačenja, pri čemu se viskeri odvajaju od matrice ili dolazi do preraspodele napona u ivičnim područjima prsline. Ojačavanjem metalne matrice česticama i vlaknima poboljšava se specifična čvrstoća i otpornost na puzanje. Pored toga, radni temperaturni opseg se širi do nekoliko stotina stepeni. Za ovu vrstu matrice se najčešće koriste kontinualna i kratka vlakna, viskersi i čestice. Ova vrsta kompozita se dobija tako što se prvo sjedinjuje matrica sa ojačanjem, a zatim sledi oblikovanje kovanjem, valjanjem i ekstrudiranjem. Kompoziti sa metalnom i keramičkom matricom iziskuju znatno veće troškove procesiranja usled visoke cene polaznih konstituenata u odnosu na kompozite sa polimernom matricom, pa se stoga ređe koriste.

U ovoj doktorskoj disertaciji, fokus je usmeren na kompozite sa polimernom matricom. Zahvaljujući dobrim mehaničkim svojstvima i niskoj ceni, ova grupa kompozita ima najširu primenu. Kao što je navedeno u poglavlju o polimernim membranama, polimeri imaju nisku gustinu, visoku otpornost na hemikalije, dobra izolaciona svojstva. Glavni nedostaci polimernih matrica su niske radne temperature, osetljivost na vlagu i niska otpornost na puzanje, što je moguće prevazici pažljivim odabirom ojačanja.

Proteklih decenija procesiran je veliki broj kompozitnih materijala različitih kombinacija matrica i ojačanja velikog raspona dimenzija i oblika; širom sveta, kompoziti su i dalje privlačni za istraživanje i dobijanje novih, poboljšanih materijala u cilju zadovoljavanja rastućih potreba tehnologije. Kao mlada grana, membranska tehnologija takođe usmerava istraživanja ka procesiranju kompozita zadovoljavajućih mehaničkih i separacionih svojstava.

U ovoj doktorskoj disertaciji, fokus je usmeren na kompozite sa polimernom matricom. Zahvaljujući dobrim mehaničkim svojstvima i niskoj ceni, ova grupa kompozita ima najširu primenu. Kao što je navedeno u poglavlju o polimernim membranama, polimeri imaju nisku gustinu, visoku otpornost na hemikalije, dobra izolaciona svojstva. Glavni nedostaci polimernih matrica su niske radne temperature, osetljivost na vlagu i niska otpornost na puzanje, što je moguće prevazici pažljivim odabirom ojačanja.

Proteklih decenija procesiran je veliki broj kompozitnih materijala različitih kombinacija matrica i ojačanja velikog raspona dimenzija i oblika; širom sveta, kompoziti su i dalje privlačni za istraživanje i dobijanje novih, poboljšanih materijala u cilju zadovoljavanja rastućih potreba tehnologije. Kao mlada grana, membranska tehnologija takođe usmerava istraživanja ka procesiranju kompozita zadovoljavajućih mehaničkih i separacionih svojstava.

2.1.4.2 Razvoj kompozitnih membrana

U početnom razvoju kompozitnih membrana, Mogan je bio prvi istraživač koji je predložio korišćenje pristupa polikondenzacije površine, sa ciljem formiranja tankog polimernog sloja na podlozi [72]. Pristup, međutim, nije uspeo u industrijskoj proizvodnji sve dok Cadotte i njegovi saradnici nisu otkrili da kroz optimizaciju uslova

formiranja serija kompozitnih membrana sa iznenađujuće visokim protokom može biti izvedena umešavanjem piperazina sa smešom trimesoil hlorida/izofthaloil hlorida [73,74]. Osim visokog fluksa, ove membrane su takođe pokazale visoku sposobnost odbijanja sulfatnih jona iz vode, ali nisku selektivnost hloridnih jona. Doprinos ovog pristupa, koji je poznat pod nazivom *površinska polimerizacija* (PP), je od izuzetnog značaja za membransku nauku i tehnologiju i smatra se kvantnim skokom ka procesiranju membranu visokog protoka na niskim pritiscima, uz dobru sposobnost uklanjanja soli. Korišćenjem metode Cadotte i saradnika, mnoge kompanije su razvile različite membrane u obliku tankih filmova (thin film composite – TFC), omogućavajući primenu membrana u mnogim procesima industrijske separacije. Opšte je poznato da se korišćenjem PP tehnike mogu zasebno kroititi svojstva gornjeg i donjeg dela filma, sa ciljem dobijanja željene brzine permeacije vode i separacije rastvorka.

Procesiranje polimerno-neorganskih nanokompozitnih membrana predstavlja zanimljiv pristup poboljšanju separacionih svojstava polimernih membrana jer poseduju svojstva organske i neorganske membrane - dobra propustljivost, selektivnost, mehanička čvrstoća i termička/hemijska stabilnost [75]. Iako je doslo do ogromnog pomaka u prilagođavanju polimernih struktura sa ciljem poboljšanja njihovih separacionih svojstava, neorganski materijali još uvek poseduju separaciona svojstva daleko iznad gornje granice organskih membrana. Primenu neorganskih membrana i dalje otežava nedostatak tehnologije za formiranje kontinuiranih membrana bez oštećenja, troškovi proizvodnje membrana, kao i problemi sa rukovanjem (krtost). Stoga je neophodan novi pristup kako bi se obezbedila alternativna membrana sa separacionim svojstvima znatno iznad gornje granice između propustljivosti i selektivnosti. Uključivanje dispergovanih čestica može imati tri moguća dejstva na propustljivost gasova:

- a) diskretne čestice mogu delovati kao molekularna sita, menjajući propustljivost u odnosu na veličinu molekula,
- b) čestice mogu poremetiti polimernu matricu, što rezultuje povećanim mikro šupljinama i time povećava propustljivost, ili
- c) mogu delovati kao prepreka transportu gasa i smanjiti propustljivost [76].

Mešane matrične membrane pružaju mogućnost prevazilaženja pojedinačnih nedostataka molekulskih sita i polimera, kao i postizanje visoke propustljivosti gasa. Kontinualna faza je obično polimer, dok dispergovanu fazu predstavljaju neorganske čestice, koje mogu biti zeolit, ugljenična molekulska sita ili čestice nano veličine. Prema tome, MMM imaju potencijal da postignu veću selektivnost i propustljivost u odnosu na postojeće polimerne membrane, kao rezultat dodavanja neorganskih čestica superiornih inherentnih separacionih svojstava. Funk i Lloid [77] su predstavili koncept mešanih matričnih membrana na zeolitima, koje se nazivaju ZeoTIPS membrane, formirane korišćenjem termički indukovane fazne separacije (TIPS) i sastoje se od zeolitnih čestica podržanih u mikroporoznoj polimernoj matrici.

2.1.5 Poređenje membrana baziranih na različitim materijalima

Membrane mogu biti napravljene od organskih polimera, neorganskih materijala ili metala; specijalni slučajevi su tečne membrane (ili imobilisane tečne kompozitne membrane) i membrane od skupa manjih molekula (slično biološkim membranama).

Polimerne membrane dominiraju širokim spektrom industrijske primene, zahvaljujući sledećim prednostima:

- 1) veliki broj različitih polimerih materijala je komercijalno dostupan,
- 2) korišćenjem raznih i robustnih metoda, moguće je napraviti veliki broj različitih membrana, kao što su porozne, neporozne, naelektrisane, itd.
- 3) moguća je proizvodnja velikih površina membrana konzistentnog kvaliteta na industrijskom nivou, zasnovana na pouzdanim procesima proizvodnje, uz prihvatljive troškove;
- 4) proizvode se membrane raznih oblika (ravan list, cevi, šuplja vlakna, kapilare, kapsule) i formata, uključujući membrane sa gustim pakovanjem.

Pored navedenih prednosti, polimerne membrane takođe imaju i svoja ograničenja. Veoma je teško postići tačno definisanu strukturu sa uređenim i vrlo malim porama (mikroskopskog opsega). Takođe, mnogi organski polimeri pokazuju nisku mehaničku čvrstoću, termičku stabilnost i otpornost na hemikalije (rastvarači, ekstremne pH vrednosti). Sa druge strane, neorganski materijali (porozni metalni oksidi, zeoliti, ugljenični materijali) nude visoku mehaničku čvrstoću, odličnu termičku stabilnost i

otpornost na hemikalije, a u nekim slučajevima, uniformnu veličinu i oblik pora (zeoliti). Međutim, neorganski materijali su veoma kruti, i, zbog skupog procesa proizvodnje, neorganske membrane imaju visoku cenu. Hemijska raznolikost je takođe znatno manja kod neorganskih membrana u poređenju sa polimernim.

2.2 Membranski procesi

Membrane i membranski procesi razlikuju se po strukturi, materijalima koji se koriste, kao i po funkciji koju imaju [78]. Ono što im je zajedničko je efikasno i jeftino razdvajanje date smeše molekula na sobnoj temperaturi, bez nastanka otrovnih i štetnih produkata. Membranski separacioni procesi se mogu definisati kao niz operacija pri kojima dolazi do razdvajanja hemijskih vrsta iz jednog fluida u drugi posredstvom različitih membrana. Separacija hemijskih vrsta predstavlja neizostavni deo velikog broja procesa kojima 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 razlici pritiska.

Priroda pogonske sile membranskih procesa može biti [79-88]:

- razlika pritiska;
- razlika u koncentraciji;
- razlika u temperaturi ili
- razlika u električnom potencijalu.

Tabele 2.2-2.5 prikazuju membranske procese raličitih pogonskih sila, kao i membrane koje se za te procese koriste.

Tabela 2.2 – Membranski procesi pod pritiskom

	Mikrofiltracija	Ultrafiltracija	Nanofiltracija	Reversna osmoza
Membrane	(A)simetrična poroznost	Asimetrična poroznost	Kompoziti	Asimetrična / kompoziti
Debljina	≈ 10 – 150 μm	≈ 150 μm	Podsloj ≈ 150 μm Gornji sloj <1 μm	Podsloj ≈ 150 μm Gornji sloj <1 μm
Veličina pora	≈ 0.05 – 10 μm	≈ 1 – 100 μm	≈ 2 nm	< 2 nm
Separacioni principi	Mehanizam prosejavanja	Mehanizam prosejavanja	Prosejavanje i elektrostatičko odbijanje	
Membranski materijali	Polimerni, keramički	Polimerni, keramički	Poliamidi	

Tabela 2.3 – Procesi inicirani razlikom pritiska

	Separacija gasova	Pervaporacija	Nosači	Dijaliza	Difuziona dijaliza
Membrane	Asimetrične ili kompozitne membrane sa elastičnim ili staklenim polimernim gornjim slojem	Kompozitne membrane sa elastičnim ili staklenim polimernim gornjim slojem	Nosači tečnih membrana (SLM), membrana tečnih emulzija (ELM), korigovani nosači membrana, membrane za transport rastvaranje-bubrenje	Homogene	Membrane sa izmenom jona
Debljina	≈ 0.1 do nekoliko μm (gornji sloj)	≈ 0.1 do nekoliko μm (gornji sloj)	20-150μm (SLM), ≈ 0.1-1μm (ELM)	10-100μm	≈ nekoliko stotina μm (100-500μm)
Veličina pora	Neporozne (ili porozne sa porama <1μm)	Neporozne	Neporozne		
Tip separacije	Rastvaranje/difuzija (neporozne membrane) Knudsen difuzija (porozne membrane)	Rastvaranje/difuzija	Afinitet prema nosaču	Razlika u brzini difuzije, rastvaranje/difuzija	Donnan mehanizam isključenja
Materijali	Elastični i staklasti polimeri	Elastični i staklasti polimeri	Hidrofobne porozne membrane	Hidrofilni polimeri	Membrane sa izmenom anjon/katjon

Tabela 2.4 – *Procesi inicirani razlikom koncentracije*

Membranska destilacija	
Membrane	Porozne simetrične i asimetrične
Debljina	20-100 μ m
Veličina pora	\approx 0.2-1.0 μ m
Tip separacije	Ravnoteža gas-tečnost
Materijali	Hidrofobni (politetrafluoroetilen, polipropilen)

Tabela 2.5 – *Procesi inicirani razlikom električnog potencijala*

Elektrodijaliza	
Membrane	Membrane sa izmenom katjona i sa izmenom anjona
Debljina	\approx nekoliko stotina μ m (100-500 μ m)
Veličina pora	Neporozne
Tip separacije	Donnan mehanizam isključenja
Materijali	Hidrofobni (politetrafluoroetilen, polipropilen)

Membranska separaciona tehnologija glavni je kandidat za zamenu navedenih separacionih procesa, pre svega zbog razlike u pogonskoj sili i fizičko-hemijskim principima na kojima je zasnovana separacija u ovim sistemima.

Svetsko tržište membranskih sistema u 2012. godini, procenjeno je na 15,6 milijardi USD. Očekuje se da će tržište membranskih sistema rasti oko 8% na godišnjem nivou u narednih nekoliko godina. Takođe, predviđa se da će se ukupno tržište membranskih sistema udvostručiti do kraja decenije [89]. Treba napomenuti i da će razvoj i inovacije u oblasti materijala i procesne tehnologije doprineti još većem povećanju udela membranskih sistema na tržištu separacionih tehnologija.

Membranski separacioni sistemi primenjuju se u širokom spektru industrija. Mikrofiltracija (MF) i ultrafiltracija (UF) primenjuju se u procesima prečišćavanja voda [90]. Proces reversne osmoze (RO) omogućava proizvodnju demineralizovane vode.

Koncentrovanje ili uklanjanje rastvorenih jona odvija se procesom elektrodijalize (ED). Dalji razvoj doveo je do unapređenja ED tehnologije [91]. Proces pervaporacije omogućava koncentrovanje tečnih smeša, posebno vodeno-organskih azeotropa [90].

Tabela 2.6 prikazuje primenu različitih polimera u odgovarajućim membranskim procesima.

Tabela 2.6 – Primena različitih polimera u membranskim procesima

Polimer	Morfologija			Membranski proces
	Tip barijere	Poprečni presek	Debljina barijere (μm)	
Acetati celuloze	Neporozni	Anizotropni	~0,1	GS, RO
	Mezoporozni	Anizotropni	~0,1	UF
	Makroporozni	Izotropni	50-300	MF
Celuloza nitrat	Makroporozni	Izotropni	100-500	MF
Celuloza, regenerisana	Mezoporozna	Anizotropna	~0,1	UF, D
Perfluorosulfonska kiselina	Neporozna	Izotropna	50-500	ED, gorivna ćelija
Poliakrilonitril	Mezoporozni	Anizotropni	~0,1	UF
Polietarimid	Mezoporozni	Anizotropni	~0,1	UF
Polietarsulfon	Mezoporozni	Anizotropni	~0,1	UF
	Makroporozni	Izotropni	50-300	MF
Polifenil oksid	Neporozni	Anizotropni	~0,1	GS
Politetrafluoroetilen	Makroporozni	Izotropni	50-500	MF
	Neporozni		~0,1	GS
Poliamid, alifatični	Makroporozni	Izotropni	100-500	MF
Poliamid, aromatični	Mezoporozni	Anizotropni	~0,1	UF
Poliamid, aromatični, <i>in situ</i> sintetisani	Neporozni	Anizotropni/kompozit	~0,05	RO, NF
Polietar, umreženi alifatični, <i>in situ</i> sintetisani	Neporozni	Anizotropni/kompozit	~0,05	RO, NF
Polietilen	Makroporozni	Izotropni	50-500	MF
Poliimidi	Neporozni	Anizotropni	~0,1	GS, NF
Polipropilen	Makroporozni	Izotropni	50-500	MF
Polisiloksani	Neporozni	Anizotropni/kompozit	~0,1<1-10	GS PV, NF (organofilni)
Polisulfoni	Neporozni	Anizotropni	~0,1	GS
	Mezoporozni	Anizotropni	~0,1	UF
Polivinil alkohol, umreženi	Neporozni	Anizotropni/kompozit	<1-10	PV (hidrofilni)
Polivinildenfluorid	Mezoporozni	Anizotropni	~0,1	UF
	Makroporozni	Izotropni	50-300	MF

Od navedenih, sistemi za ultrafiltraciju zauzimaju najveći deo tržišta sa udelom od oko 35%, dok ostali membranski procesi kao što su membranski kontraktori, elektrodijaliza i pervaporacija, imaju samo mali udeo na tržištu. Membranske tehnologije našle su primenu i u prehrambenoj industriji. Najzastupljenije membranske tehnologije u prehrambenoj industriji su procesi mikrofiltracije, ultrafiltracije, nanofiltracije (NF) i reverse osmoze. Najviše se primenjuju u mlekerskoj industriji kao i u proizvodnji

alkoholnih i bezalkoholnih pića (pivo, voćni sokovi, vino, itd.) [92]. U petrohemijskoj industriji, reakcija i separacija igraju važnu ulogu u dostizanju neophodnog kvaliteta proizvoda. Koristeći membranske reaktore, ova dva parametra se mogu istovremeno kontrolisati. U slučaju primene nanotehnologije u proizvodnji gasno separacionih membrana, nanokompozitne membrane mogu istovremeno poboljšati propustljivost i selektivnost [93]. MF/RO sistemi se koriste i za rekultivaciju i ponovnu upotrebu otpadnih voda [93]. Kao što je napomenuto, membrane na bazi polimera imaju široki spektar primene i koriste se u svim navedenim procesima.

2.2.1 Mehanizam separacije u membranama

Membranskom separacijom smeša se deli na dva toka različitog sastava. Masa osnovnog toka (m_F) kroz membranu je podeljena na tok retenata (m_R), koji je zadržan na membrani i sadrži materijal koji se izdvojio, i tok permeata (m_P), koji prolazi kroz membranu i sadrži molekule i čestice manje od pora membrane. Produktivnost separacije se opisuje fluksom permeata koji ukazuje na brzinu prenosa mase kroz membranu. Uopšteno gledano, prenos mase komponente i kroz membranu povezan je sa koncentracijama retenata i permeata. Protok komponenta kroz membranu daje uvid u njihov fluks. Kada n komponenta prolazi kroz membranu ukupni fluks može biti definisan kao:

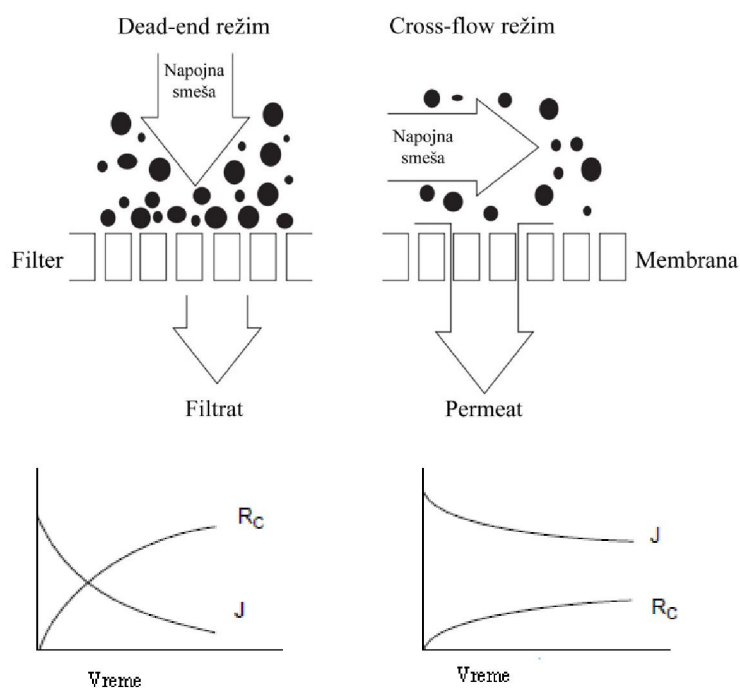
$$J_{tot} = \sum_{i=1}^n J_i \quad (1)$$

Retencioni faktor (Faktor zadržavanja), R_i , komponente i opisuje se jednačinom:

$$R_i = 1 - \frac{C_{P,i}}{C_{R,i}} \quad (2)$$

Gde su C_P i C_R koncentracije komponente u permeatu i retenatu. Kod membranskih procesa u kojima je pogonska sila gradijent pritiska, razlikujemo dva režima: "dead-end" i "cross-flow". Na slici 2.8 dat je šematski prikaz "dead-end" i "cross-flow" režima i njihov uticaj na fluks permeata i visinu filtracione pogače. U slučaju prvog režima, tok napojne smeše ulazi u modul membrane i protiče vertikalno u odnosu na površinu membrane. Kod unakrsnog toka, napojna smeša prolazi tangencijalno u odnosu na

površinu membrane, a dva toka napuštaju mebranski modul: jedan sa retenatom, a drugi sa permeatom [94-99].



Slika 2.8 – Šematski prikaz "dead-end" i "cross-flow" režima i njihov uticaj na fluks permeata i visinu filtracione pogače

Često je brzina protoka permeata mnogo manja od brzine protoka retenata, pa se promena koncentracije retenata zanemaruje. Otpor filtracionog medijuma se može izračunati:

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (3)$$

gde je C_F koncentracija napojne smeše.

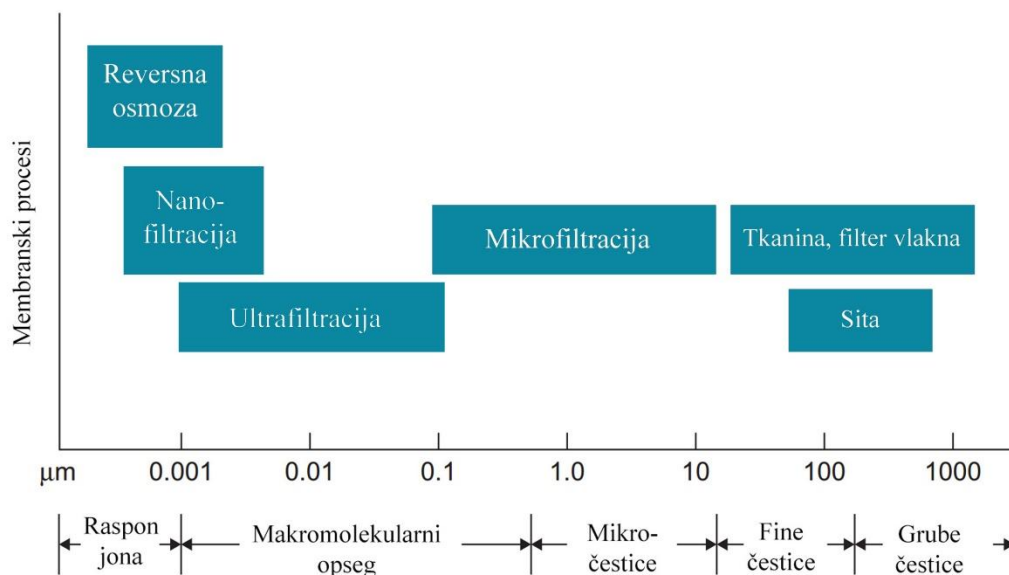
Pogonska sila je pritisak, tačnije gradijent pritiska sa jedne i druge strane membrane, odnosno, između napojne smeše i permeata. Ovo je poznato kao transmembranski pritisak. Kako pritisak u okviru membranskog modula može da varira, srednji gradijent pritiska se može izračunati na sledeći način:

$$TMP = \frac{(P_F - P_P)_{in} + (P_F - P_P)_{out}}{2} \quad (4)$$

2.2.2 Uklanjanje štetnih materija korišćenjem membrana

Kada su čestice koje se izdvajaju prečnika većeg od 100 nm koriste se membrane čija je hidrodinamička otpornost niska, tako da je mala pogonska sila dovoljna za dobijanje velikog protoka, i takav proces se naziva mikrofiltracija [100, 101]. Važna oblast primene mikrofiltracije je za bakteriološku obradu vode i sterilizaciju uklanjanjem bakterija iz vode [102]. U poslednje vreme primena mikrofiltracionih membrana je znatno proširena, tako da se one koriste ne samo kao površinski filteri, već i kao imobilizatori međufazne površine u membranskim kontaktorima, a takođe i kao nosači membranske faze u procesima sa imobilisanim tečnim membranama. Za razdvajanje makromolekula (molarne mase od oko 10^4 do više od 10^6) struktura membrane mora biti gušća pa je i hidrodinamička otpornost veća, za šta je potreban veći pritisak [101]. Ovaj proces se naziva ultrafiltracija. Moguće je razdvojiti supstance malih molarnih masa koje su skoro jednakih veličina i za to se koriste veoma guste (asimetrične) membrane koje imaju veliku hidrodinamičku otpornost. Supstance koje ne mogu proći kroz membranu uključuju koloide, suspenzije, rastvorene makromolekule. Optimalna molekulska masa makromolekula za separaciju ultrafiltracijom je od 500 g/mol do 300000 g/mol. Ultrafiltracija se primenjuje za koncentrisanje, frakcionisanje, prečišćavanje koloidnih disperzija i za bistrenje pravih rastvora. Pri niskim pritiscima fluks permeata je linearna razlika pritisaka. Zbog koncentracione polarizacije u blizini membrane (akumulacija zadržanog materijala) dolazi do odstupanja od linearne zavisnosti fluksa od razlike pritisaka [103-105]. Ulsed porodne strukturne prirode, ultrafiltracione membrane predstavljaju izvrsne kandidate za ukljanjanje jona teških metala iz vode. Ukoliko je membrana difuziona barijera, selektivnost je fizičko-hemijske prirode, a sam proces se naziva reversna osmoza. Kroz membranu prolaze samo molekuli rastvarača, a na membrani se zadržavaju svi ostali sastojci. Ukoliko se radi o vodenim rastvorima kroz membranu prolazi samo čista voda. Najvažnija primena reverzne osmoze je prečišćavanje vode [106]. Dakle, idući od mikrofiltracije, preko ultrafiltracije i nanofiltracije, do reversne osmoze hidrodinamička otpornost raste,

zahtevajući sve veću pogonsku silu. Sa druge strane, protok kroz membranu opada kao i veličina molekula (čestica) koja se izdvaja.



Slika 2.9 – Srednja veličina pora membrana koje se koriste u različitim membranskim procesima

Na slici 2.9 dat je prikaz srednje veličine pora membrana koje se koriste za različite membranske procese, a u tabeli 2.7 prikazane su vrednosti protoka i pritiska za odgovarajući membranski proces [107,108].

Tabela 2.7 – Opseg pritiska i protoka za različite membranske procese

Membranski proces	Opseg pritiska, Bar	Opseg protoka
mikrofiltracija	0,1-2,0	>50
ultrafiltracija	1,0-5,0	10-50
nanofiltracija	5,0-20	1,4-12
reversna osmoza	10-100	0,05-1,4

2.2.1 Separacija gasova

Proizvodnja kiseonika separacijom vazduha koristi se u mnogim aplikacijama širom sveta, kao što su medicinski uređaji, proizvodnja čelika i hemijskih proizvoda, a u poslednje vreme, u velikoj meri i za dobijanje čistog ugljenika [109,110]. Istorijski

gledano, kapacitet proizvodnje i potrebna čistoća kiseonika određuju metod separacije [111]. Trenutno je široko razmatran proces za vezivanje ugljenika proces na bazi oksidnog goriva, u kojem je oksidaciono sredstvo za elektranu čist kiseonik pomešan sa izduvnim gasovima postrojenja [112]. Dakle, krajnja izduvna smeša u suštini je sastavljena samo od ugljen-dioksida i vode, čija je separacija jednostavna; ugljen-dioksid se zatim čuva u podzemnim pećinama (osiromašena naftna ili gasna polja). Proces sagorevanja oksidnog goriva zahteva visoku čistoću kiseonika u velikim količinama. U procesima na oksidno gorivo, kao što su kombinovani ciklus, Grac ciklus [113] i ciklus vode [114], proces separacije kiseonika bio bi dodatak na postojeći rad elektrane. Rad potreban za izdvajanje kiseonika iz vazduha time postaje energetski izdatak za rad elektrane [115]. Predloženi su i ciklusi oksidnog goriva koji ne zahtevaju dodatnu energiju za separaciju vazduha, kao što je sagorevanje u hemijskoj petlji [116], ali još uvek zahtevaju značajan razvoj. Kvamsdal je sa saradnicima [117] dokazao da elektrana sa kombinovanim ciklusom gasne turbine instaliranim sa procesom na oksidno gorivo, može da smanji ukupnu efikasnost pogona sa 56,7% na 47%. Približno 8,8% gubitka efikasnosti potiče od rada potrebnog za proizvodnju i kompresiju kiseonika za sagorevanje kroz kriogenu destilaciju u Lindeovom (Linde) procesu. Stoga, ukoliko se proces separacije vazduha može poboljšati čak i malo, oksidno gorivo će moći značajno da se iskoristi. Tri grane tehnologije za izdvajanje kiseonika iz vazduha koje trenutno postoje uključuju destilaciju, adsorpciju i membrane [118]. Destilacija je najzrelija od navedene tri tehnologije i omogućava i visoku čistoću (> 99%) i visoki proizvodni kapacitet [119]. Adsorpcija omogućava dostizanje čistoće kiseonika do 95%, ali potreba za velikim količinama rastvarača onemogućava postizanje visokih kapaciteta, pre svega zbog visokih kapitalnih ulaganja [120]. Membranska tehnologija je najmlađa od navedene tri tehnologije i uključuje polimerne i visoko-temperature membrane za transport jona. Dok polimerne membrane mogu proizvesti vazduh obogaćen kiseonikom različitih koncentracija, membrane za transport jona mogu proizvesti čistoće blizu 100%. Međutim, i pored visokog potencijala obe vrste membrana, mogućnost njihovog korišćenja za separaciju velikih razmera se još uvek ispituje [120]. Predloženo je kombinovanje gore navedenih tehnologija za proizvodnju kiseonika visoke čistoće [121], ali ne postoje detaljna istraživanja u vezi sa utroškom energije ili integraciji u ciklus na oksidno gorivo. Razmatrana je i mogućnost

kombinovanja ovih tehnologija u razne druge svrhe, kao što su proizvodnja argona [122] i oporavak CO₂ [123]. Kombinovanje tehnologija za stvaranje čistog kiseonika uz smanjenje utroška energije podrazumeva korišćenje membranske i kriogene tehnologije. Sa indukovanom razlikom pritiska, selektivna polimerna membrana O₂/N₂, ukoliko poseduje svojstva koja omogućavaju molekulima kiseonika da prolaze kroz membranu lakše nego molekuli azota, može delimično izdvojiti kiseonik iz vazduha. Međutim, korišćenjem ovakvih membrana nije moguće potpuno izdvajanje kiseonika iz vazduha; može se koristiti samo za povećanje koncentracije kiseonika, dok će neki molekuli azota takođe prolaziti kroz membranu. Navedeni postupak se naziva obogaćenje vazduha kiseonikom. Obogaćeni vazduh se potom može preraditi korišćenjem kriogenog postupka. Kombinacija dva postupka dovodi do smanjenja neophodnog rada u odnosu na postupak gde se ambijentalni vazduh direktno uvodi u kriogeni proces, jer se procesira manja zapremina gasa za dobijanje iste količine proizvoda (čistog kiseonika). Sa druge strane, obogaćivanje vazduha pomoću membrane iziskuje dodatni nepovratni rad u obliku dodatnih kompresora, turbina i duvaljki, kao i nepovratni tok kroz membranu. Na osnovu stvarne vrednosti različitih gubitaka, kombinovanjem membranskog i kriogenog procesa moguće je postići veću energetska efikasnost u poređenju sa korišćenjem samog kriogenog procesa [124,125].

Odvajanje gasova, kao što je razdvajanje O₂/N₂, je proces pod pritiskom, gde je pokretačka sila razlika u pritisku između prednje i zadnje strane. Membrana koja se koristi u procesu separacije gasova generalno predstavlja neporozni sloj, tako da nema ozbiljnog curenja gasa preko membrane [126]. Performanse separacije gasova membrane mogu biti opisane od mehanizmom rastvaranje/difuzija, koji reguliše propusnost i selektivnost. Prema ovom modelu, propustljivost gasa je definisana kao proizvod rastvorljivosti gasa, S_A (cm³ STP/cm³ polimer atm ili cm³ STP/cm³ polimer cm Hg) i efektivnog koeficijenta difuzije, D_A (cm²/s) kao što je prikazano u jednačini (4):

$$P_A = S_A D_A \quad (4)$$

Koeficijent difuzije je uglavnom pod uticajem veličine supstane koja prolazi kroz membranu, gde veći gasovi imaju niži koeficijent difuzije usled prenosa mase. Pored

toga, fleksibilnost lanaca polimera i slobodna zapremina u polimeru pokazuju pozitivan efekat na koeficijent difuzije usled porasta prostora unutar polimera, dovoljno velikog da molekuli gasa difunduju kroz njega. Rastvorljivost se izražava kao odnos koncentracije gasa u polimeru, C , i pritiska gasa, P , u blizini polimera, kao što je prikazano u jednačini (5):

$$S_A = \frac{C}{P} \quad (5)$$

Propustljivost opisuje sposobnost membrane da dozvoli propuštanje gasa difuzijom kao rezultat razlike membranskog pritiska. Može se izračunati deljenjem proizvoda fluksa permeata i debljine membrane sa membranskom razlikom pritiska, kao što je prikazano u jednačini. (6) [127]:

$$P_A = \frac{N_A l}{(p_2 - p_1)} \quad (6)$$

gde je P_A permeabilnost membrane, N_A predstavlja fluks permeatnog gasa, p_1 je pritisak sa prednje strane, dok je p_2 je pritisak sa zadnje strane. Jedinica propustljivosti je obično predstavljena kao Barrer ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP)-cm/cm}^2\text{-s-cm Hg} = 3.35 \times 10^{-16} \text{ mol m/m}^2 \text{ Pa}$).

$$1 \text{ Barrer} = 1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad (7)$$

U slučaju kada je membrana asimetričnog oblika, javljaju se poteškoće u određivanju tačne vrednosti debljine gustog sloja membrane, određuje se permeanca membrane za procenu performanse membrane. Permeanca membrane (P_A/l) se može izraziti kao odnos propustljivosti membrane i debljine membrane, kao što je prikazano u jednačini (8), a obeležava se jedinicom gasne permeacione jedinice (GPU) ($1 \text{ GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)/cm}^2\text{-s-cm Hg} = 3,35 \times 10^{-16} \text{ mol m/m}^2 \text{ Pa}$).

$$\frac{P_a}{l} = \frac{N_A}{(p_2 - p_1)} \quad (8)$$

Pored permeabilnosti i permeance, selektivnost membrane, $\alpha_{A/B}$ igra vitalnu ulogu jer ilustruje permeacionu sposobnost separacije binarnog gasa (npr., gas A i gas B) u membrani [128]. Selektivnost može biti izračunata na osnovu odnosa propustljivosti odgovarajućih gasova u binarnom razdvajanju, izraženo u jednačini (9):

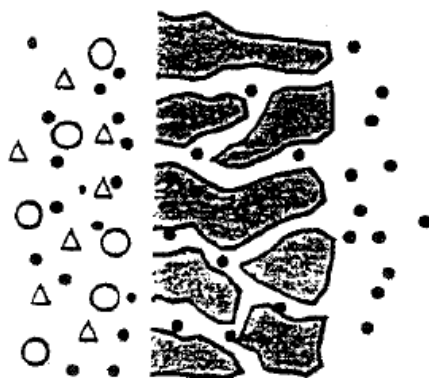
$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (9)$$

gde su P_A i P_B membranske propustljivosti gasova A i B, redom.

2.3 Procesiranje membrana

Kod pripreme membrane cilj je da se odgovarajućom tehnikom materijal modifikuje radi dobijanja određene strukture membrane, koja je pogodna za datu oblast primene. Postoje različite tehnike pripreme membrana, od kojih su najznačajnije sinterovanje, fazna inverzija, sol-gel proces, izlivanje, nagrizanje, taloženje isparavanjem [129].

Postoji veliki broj različitih tehnika pripreme membrana, a koja će se tehnika koristiti zavisi uglavnom od materijala i željene strukture membrane, koja je usko povezana sa oblašću primene. Kao što je već rečeno, za ultrafiltraciju koriste se porozne membrane, i na slici 2.10 dat je šematski prikaz membrane i postupka separacije. Kod njih veličina pora određuje separacione karakteristike na osnovu razlike u veličini čestica. Kod pripreme membrane cilj je da se odgovarajućom tehnikom materijal modifikuje radi dobijanja određene strukture membrane, koja je pogodna za datu oblast primene. Postoje različite tehnike pripreme membrana, od kojih su najznačajnije sinterovanje, fazna inverzija, sol-gel proces, izlivanje, nagrizanje, taloženje isparavanjem [129].



Slika 2.10 – Šematski prikaz porozne membrane sa separacijom

Polimerne i neorganske membrane moguće je napraviti na više načina.

Procesi za dobijanje polimernih membrana:

- razdvajanje faza polimernih rastvora – fazna inverzija
- ekstruzija i istezanje polimernih filmova
- graviranje polimernih filmova, što daje specijane membrane, izotropne i izoporozne strukture (npr. od aromatskih polikarbonata i poliestara). Ređe korišćene metode spravljanja, bazirane su na *in situ* polimerizaciji (praćenoj razdvajanjem faza), ili, u skorije vreme, na elektropredenju nanovlaknastih struktura.

Procesi za dobijanje neorganskih membrana:

- sol–gel procesi
- sinterovanje čestica
- anodna oksidacija metalnih filmova, što daje specijalne membrane izotropne i izoporozne structure (npr. od Al_2O_3)

Može se primetiti da je priprema membrana i modifikacija funkcionalnim polimerima, postala aktivno polje istraživanja, razvoja i primene na industrijskom nivou, sa potencijalno velikim uticajem na separaciono i reakciono inženjerstvo, kao i na mnoge druge tehnologije.

U ovoj doktorskoj disertaciji će biti objašnjeni postupci fazne inverzije i fotopolimerizacije za dobijanje poroznih membranskih adsorbera, ako i taloženje iz rastvora za dobijanje neporoznih nanokompozitnih membrana za separaciju gasova.

2.3.1 Priprema asimetričnih polimernih membrana

Ultrafiltracione membrane se primenjuju u različitim industrijama, kao što su petrohemijska, poljoprivredna i alkoholna. Odlične su za prečišćavanje vode i uklanjanje jona teških metala [89,92,93]. Joni teških metala moraju biti eliminisani iz vodenih resursa jer su izuzetno opasni po živi svet [90,91,130]. Različite mešavine adsorpcionih polimera dale su obećavajuće rezultate za uklanjanje jona teških metala iz vode, posebno u slučaju uklanjanja Cu (II) [108]. Nakon toga, razvijeno je nekoliko metoda za uklanjanje jona teških metala, uključujući toksične bakarne jone [5,107,131]. Mnogobrojne studije su usredsređene na uklanjanje Cu (II) adsorpcijom, bilo korišćenjem adsorbenata ili membrana [34,132,133]. Odlična svojstva membrana

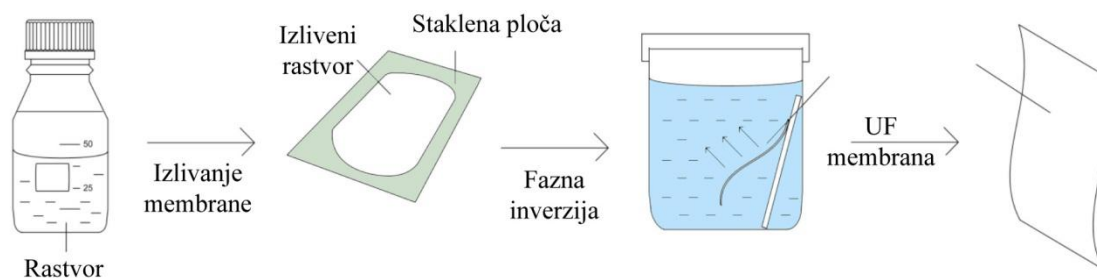
učinila su ih pionirskom tehnologijom u ovom polju. Do sada su napravljene adsorpcione membrane mešanjem polimera kao što su acetat celuloze, akrilonitril-butadien-stiren i polivinil alkohol, sa adsorpcijskim polimerom poput hitozana, radi poboljšanja adsorpcijske sposobnosti membrana za uklanjanje jona teških metala iz vode.

Kao što je napomenuto, hidrogelovi predstavljaju interesantnu grupu polimernih materijala za primenu u membranskoj tehnologiji, zbog svoje sposobnosti da bubre u vodi, kao i da adsorbuju značajnu količinu vode u odnosu na sopstvenu zapreminu. S obzirom na to da im u sastav mogu ući različite funkcionalne grupe, idealan su kandidat za uklanjanje jona teških metala iz vode. Međutim, uprkos odličnim adsorpcionim svojstvima, relativno loša mehanička svojstva hidrogelova često sužavaju polje njihove primene u industriji. Zbog toga je ravnoteža između hemijskih i mehaničkih svojstava veoma važan parametar koji kvalifikuje membrane na bazi hidrogelova za različite primene. Pri procesiranju membrana na bazi hidrogelova veoma je značajno ostvariti zadovoljavajuća mehanička svojstva, koja dalje određuju efikasnost njihove primene pod dejstvom sile. Kombinacijom hidrogelova sa polimerima boljih mehaničkih svojstava, moguće je napraviti membrane koje mogu izdržati različite, zahtevnije operativne uslove. U narednim poglavljima biće opisani postupci za sintezu i procesiranje membrana, čijom kombinacijom je moguće napraviti membrane poboljšanih mehaničkih svojstava uz postizanje odlične adsorpcione moći.

2.3.1.1 Fazna inverzija

Fazna inverzija je proces u kome homogeni polimerni rastvor postaje termodinamički nestabilan pod dejstvom spoljašnjih uticaja, pa dolazi do faznog razdvajanja komponenata, pri čemu faza bogatija polimerom očvršćava formirajući čvrstu matricu, dok faza koja je siromašnija polimerom popunjava pore. Polimerni rastvor sadrži najmanje jedan polimer i jedan dobar rastvarač, kao i brojne aditive. Tanak film se ubacuje u koagulaciono kupatilo koje sadrži nerastvarač (uglavnom vodu), a može sadržati i aditive, gde dolazi do očvršćavanja prilikom izmene rastvarača i nerastvarača, zato sistem rastvarač – nerastvarač mora biti mešljiv [134,135]. Fazna inverzija obuhvata različite tehnike, od kojih se danas najčešće koristi taloženje potapanjem

[107,129,136-140]. Ovaj proces se može koristiti za različite polimere, jedini uslov je da se dati polimer rastvara u nekom rastvaraču ili smeši rastvarača. Uopšteno, membrane koje se dobijaju mogu biti ravne ili cevastog oblika. U ovom radu korišćene su samo ravne membrane, pa će biti objašnjen postupak njihovog dobijanja. Postupak pripreme ravnih membrana šematski je prikazan na slici 2.11.



Slika 2.11 – Šematski prikaz postupka dobijanja ravnih membrana

Najpre se polimer rastvara u odgovarajućem rastvaraču, ili smeši rastvarača. Zatim se pravi rastvor koji sadrži polimer i rastvarač, a mogu se dodati i aditivi (razni monomeri, umreživači i slično). Viskoznost rastvora zavisi od molarne mase polimera, koncentracije, vrste rastvarača, kao i dodatih aditiva. Dobijeni polimerni rastvor se izliva na ravnu staklenu ploču, i pomoću specijalnog noža formira se film određene debljine, koji se zatim potapa u kupatilo sa nerastvaračem, uglavnom vodom, gde dolazi do izmene rastvarača i nerastvarača i postepeno do formiranja membrane. Tokom ovog koraka potapanja, NMP se razliva vani, dok se polimer razliva u film stvarajući koncentrovani polimerni profil. Izlaganje UV zracima inicira polimerizaciju i umrežavanje AMPS-a, koji indukuje razdvajanje faza između umreženog poliAMPS i koncentrovane PES faze. Nakon UV izlaganja, membrane su potopljene u DI vodu kako bi se završila razmena rastvarača (uglavnom NMP) i nerastvarača i odložene u bočice sa DI vodom preko noći kako bi završili ekstrakciju ostataka. Nakon ispiranja, membrane se mogu koristiti za dalja ispitivanja.

Parametri koji utiču na formiranje membrane procesom fazne inverzije su: izbor sistema rastvarač – nerastvarač, sastav polimernog rastvora, sastav koagulacionog kupatila, kao i uslova pri kojima se film izliva [141]. Pošto se ravne membrane relativno lako pripremaju, korisne su za razna laboratorijska testiranja.

Termodinamika i kinetika procesa

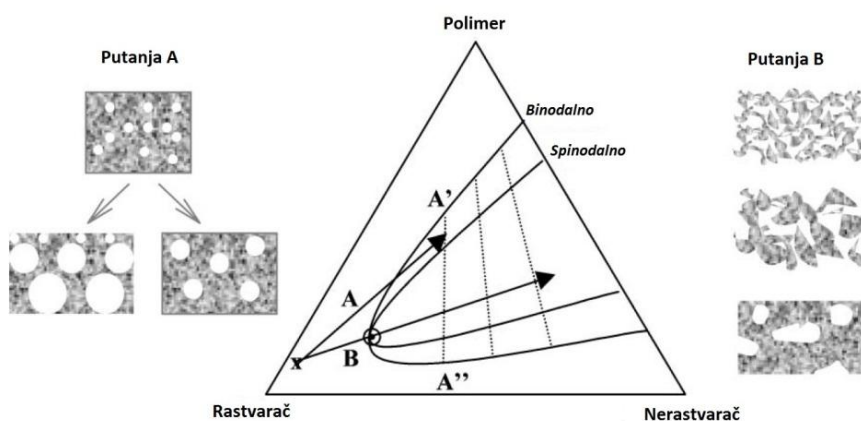
Formiranje membrane postupkom fazne inverzije kontrolisano je termodinamičkim svojstvima i difuzionom kinetikom. Još u ranim istraživanjima, Strathmann i sar. [142] koristili su tercijarni fazni dijagram za određivanje termodinamičkih svojstava procesa sa trenutnim i odloženim razdvajanjem komponenata, što vodi dobijanju membrana različitih struktura. Tipični fazni dijagrami prikazani su na slici 2.12. Uglovi trougla predstavljaju tri komponente, polimer, rastvarač i nerastvarač, dok svaka druga tačka predstavlja smešu ovih komponenata. Sistem se sastoji od dve oblasti, i to su: jednofazna oblast, gde su sve komponente mešljive, i dvofazna oblast, u kojoj se sistem deli na faze bogate i siromašne polimerom. Linija koja predstavlja ravnotežni sastav sistema je spojna linija, a granica faza dve tečnosti naziva se binodalna kriva. Sistem određenog sastava će se unutar binodalne krive razdvajati na dve tečne faze, koje se razlikuju po sastavu, ali su u termodinamičkoj ravnoteži jedna sa drugom. Određivanjem tačke zamućenosti polimernog filma različitog sastava dobija se binodalna kriva, i u tu svrhu mogu se koristiti razne metode, kao što su metoda brze titracije i metoda merenja mutnoće filma, koje je razvio Wijnans i sar. [143].

Fazna inverzije se odnosi na kontrolisanu transformaciju izlivenog polimernog filma iz tečnog stanju u čvrsto. Tokom ovog procesa, termodinamički stabilan polimerni rastvor je uglavnom podvrgnut kontrolisanom tečnost-tečnost mešanju tokom kojeg se izliveni polimerni film 'fazno razdvaja' u polimerno-bogatu i polimerno-siromašnu fazu, formirajući poroznu matricu membrane. Ovo fazno razdvajanje može biti indukovano potapanjem filma u nerastvarač ('potapanje-taloženje'), snižavanjem temperature ('termalno taloženje'), uparavanjem isparljivog rastvarača iz polimernog filma ('kontrolisano isparavanje') ili postavljanjem izlivenog polimernog filma u nerastvorljivu isparljivu fazu ('taloženje isparavanjem'). "Ne-rastvarač" u ovom kontekstu se odnosi na relativno loš rastvarač za polimera.

Termodinamičko ponašanje polimernog rastvora podvrgnutog potapanju - taloženju može biti predstavljeno u polimer/rastvarač/nerastvarač faznom dijagramu (slika 2.12). Na ovom dijagramu, početni polimerni rastvor nalazi se u stabilnoj oblasti van binodala. Nakon 'binodalnog mešanja', naznačenog na putanji A, što je najčešći mehanizam

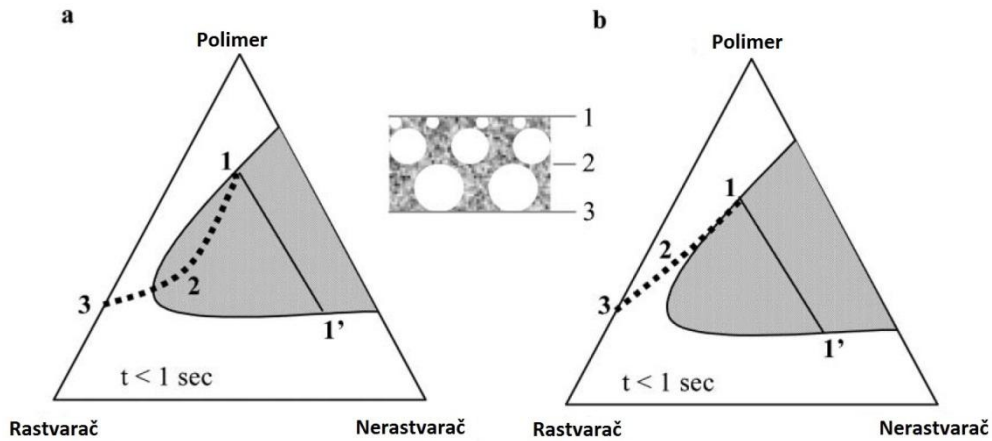
faznog razdvajanja, polimerni rastvor stiže u meta-stabilni region između binodala i spinodalna.

U ovom regionu, polimerni rastvor će se razdvojiti u polimerom - siromašnu i polimerom- bogatu fazu, što je prikazano na faznom dijagramom A' i A'' granicama. Fazno - razdvajanje odvija se prema nukleacije i mehanizmu rasta, u kojoj formirano jezgro raste i najčešće napreduje ka fazi - srastanja. 'Spinodalni raspad', drugi i ređi mehanizam je predstavljen pitanjom B. To se događa kada polimerni rastvor direktno krene u termodinamički nestabilnu zonu unutar spinodala. Ponovo, dve različite faze se formiraju, ali umesto razvitka definisanog jezgra, dve kokontinualne faze su formirane.



Slika 2.12 – Šematski prikaz mehanizma faznog razdvajanja tokom formiranja membrane

Međutim, ne samo termodinamički već kinetički aspekt procesa fazne inverzije treba razmotriti, konkretnije trenutak učvršćevanja membranske struktura. Slika 2.13 prikazuje proces razdvajanja polimernog filma (1: vrh filma, 2: sredina, 3: dno) u faznom dijagramu u specifičnom momentu t , gotovo odmah nakon potapanja. Kako sve više rastvarača će biti razmenjeno, još jedan put razlaganja će postojati za svaki naknadni trenutak. Sa leve strane (Slika 2.13-a), binodal je prešao već sa vremena t i mešanje će početi direktno ('trenutno mešanje'). Pod ovim uslovima, tanka porozna membranska struktura će se razviti. Sa desne strane (Slika 2.13-b) međutim, u vremenu t , svi položaji u filmu su i dalje u okviru termodinamički stabilnog regiona. U ovom slučaju, mešanje će početi nakon vremena za koje se nerastvarač difuzovao u polimerni film.



Slika 2.13 – Proces dvofaznog razdvajanja nakon potapanja: trenutno (a) i odloženo (b) mešanje

Karakteristična termodinamička funkcija za razmatranje promenljivih stanja (n_i , T , P) je Gibbs-ova slobodna energija, G . Određivanje vrednosti ovih funkcija značajno je ne samo za opisivanje fazne ravnoteže, već i za određivanje difuzionih komponenata, mehanizma, kinetike procesa. Zeman i Tkacik [144] izvršili su termodinamičku analizu trokomponentnog sistema (H_2O , NMP i PES) u cilju opisivanja termodinamičkog ponašanja tercijarnog sistema pri formiranju membrane i na osnovu dobijenih podataka konstruisali su fazni dijagram. Oni su, kao i većina istraživača [133,140,145-156], kao polaznu jednačinu koristili teoriju Flory – Huggins za predviđanje termodinamičkog ponašanja sistema nerastvarač/rastvarač/polimer, koja glasi:

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + \chi_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3) \quad (10)$$

gde R predstavlja gasnu konstantu, T temperaturu, n_i je broj molova, ϕ_i zapreminska frakcija, χ_{ij} je Flory – Huggins-ov interakcioni parametar, $i = 1,2,3$ (1-nerastvarač (H_2O), 2-rastvarač (NMP) i 3-polimer (PES)). U tercijarnom sistemu postoje tri vrste interakcionih parametara i to su: χ_{12} (nerastvarač/rastvarač), χ_{13} (nerastvarač/polimer) i χ_{23} (rastvarač/polimer). Izraz za hemijski potencijal mešanja dat je jednačinom (11).

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \Delta \mu_{m,i} \quad (11)$$

U teoriji Flory – Huggins polazi se od pretpostavke da interakcioni parametri ne zavise od koncentracije, ali istraživanja [147] su pokazala da to nije slučaj kod ovakvog sistema, zato se interakcioni parametar χ zamenjuje sa g , pa sledi jednačina.

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + n_1 \phi_2 g_{12}(u_1) + n_1 \phi_3 g_{13} + n_2 \phi_3 g_{23}(u_2)) \quad (12)$$

Interakcioni parametri g_{12} i g_{23} zavise od promenljivih u_1 i u_2 , koje su date sledećim izrazima, dok je g_{13} nezavisan od koncentracije [140,146].

$$u_1 = \frac{\phi_2}{\phi_1 + \phi_2} \quad (13)$$

$$u_2 = \frac{\phi_2}{\phi_2 + \phi_3} \quad (14)$$

Cohen i sar. [145,147] razvili su model za difuziono – kontrolisano formiranje membrana faznom inverzijom. Prateći njegov rad Reuvers i sar. [148], Tsay i sar. [149] i Radovanovic i sar. [150,151] nastavili su istraživanja vezana za opisivanje formiranja asimetričnih membrana. Model fenomena prenosa mase tokom potapanja polimernog rastvora opisali su Radovanovic i sar. [150] i on obuhvata set jednačina.

Polazeći od jednačine kontinuiteta (6), izvodi se niz opštih difuzionih jednačina i graničnih uslova kojima se opisuje prenos mase u tercijarnom polimernom rastvoru nakon potapanja u koagulaciono kupatilo kada dolazi do razdvajanja komponenata.

$$\frac{\partial(\phi_i/\phi_3)}{\partial t} = \frac{\partial J_i^p}{\partial m}, i = 1, 2 \quad (15)$$

gde se m definiše na sledeći način:

$$m(z, t) = \int_0^z \phi_3(x, t) dx \quad (16)$$

ϕ_i je zapreminska frakcija komponente i , gde je $i=1, 2, 3$ što predstavlja nerastvarač, rastvarač i polimer; J_i^p je zapreminski fluks komponente i . Pretpostavlja se da je početna koncentracija konstantna i glasi:

$$\phi_i(m, 0) = \phi_i^0, i = 1, 2 \quad (17)$$

Nakon potapanja polimernog rastvora važe sledeći granični uslovi:

$$\phi_i(0, t) = \phi_i^s, i = 1, 2 \quad (18)$$

$$\phi_i(\infty, t) = \phi_i^0, i = 1, 2 \quad (19)$$

gde ϕ_i^0 predstavlja zapreminsku frakciju \acute{t} koja je u ravnoteži sa koagulacionim kupatilom na granici polimerni film – kupatilo. Fluksevi, J_i^p , su u ravnoteži sa brzinama komponentata, v_i , sto je dato jednačinom (20).

$$J_i^p = \frac{1 - \phi_j}{\phi_3} \phi_i v_i + \frac{\phi_i}{\phi_3} \phi_j v_j, i, j = 1, 2, i \neq j \quad (20)$$

Fluksevi komponentata su povezani sa hemijskim potencijalima preko jednačine Stefan – Maxwell:

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} = \sum_{j=1}^3 \phi_j \xi_{ij} (v_j - v_i), i = 1, 3 \quad (21)$$

gde je ξ_{ij} koeficijent trenja između komponentata \acute{i} i \acute{j} . Modifikovan fluks se definiše jednačinom (22) i uvodi se nova promenljiva η .

$$N_i = J_i^p t^{1/2}, i = 1, 2 \quad (22)$$

$$\eta = mt^{-1/2} \quad (23)$$

Zamenom ovih jednačina u prvu jednačinu, dobija se obična diferencijalna jednačina sa datim graničnim uslovima:

$$\eta \frac{d(\phi_i - \phi_3)}{d\eta} + 2 \frac{dN_i}{d\eta} = 0 \quad (24)$$

$$\phi_i(0) = \phi_i^s, i = 1, 2 \quad (25)$$

$$\phi_i(\infty) = \phi_i^0, i = 1, 2 \quad (26)$$

Jednačina (21) se transformiše u sledeću jednačinu:

$$N_i = -\sum_{j,k} F_{ij} T_{jk} \frac{d\phi_k}{d\eta}, i = 1, 2 \quad (27)$$

gde su T_{jk} i F_{ij} termodinamički doprinosi i doprinosi trenja, respektivno. Difuzija u koagulacionom kupatilu se opisuje sledećim jednačinama:

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial v_i}{\partial y} \right) - \frac{\partial v_i}{\partial y} \frac{dx}{dt} \quad (28)$$

$$\frac{dx}{dt} = -J_1^p(0, t) - J_2^p(0, t) \quad (29)$$

gde je v_i zapreminska frakcija komponente i , X je položaj granice između polimernog filma i koagulacionog kupatila. Početni i granični uslovi za nerastvarač su:

$$v_1(y, 0) = v_1^0 \quad (30)$$

$$v_1(0, t) = v_1^s \quad (31)$$

$$v_1(\infty, t) = v_1^0 \quad (32)$$

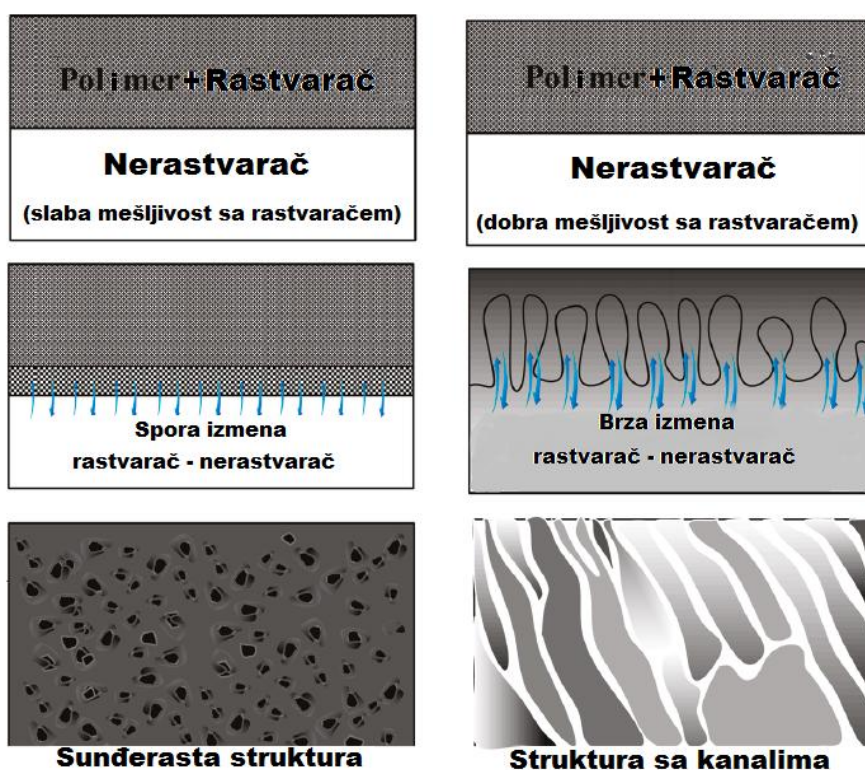
Definisanjem nove promenljive jednačina (14) se transformiše i dati su granični uslovi.

$$\frac{\partial v_1}{\partial \theta} = -\frac{2}{\theta} \left\{ [N_1(0) + N_2(0)] \frac{dv_1}{d\theta} + \frac{d}{d\theta} \left(D \frac{dv_1}{d\theta} \right) \right\} \quad (33)$$

$$v_1(0) = v_1^s \quad (34)$$

$$v_1(\infty) = v_1^0 \quad (35)$$

Ovim difuzionim modelom objašnjena su dva tipa razdvajanja komponenata koja se javljaju tokom procesa fazne inverzije. Da bi se odredio početni kritični sastav, kod koga se razdvajanje komponenata menja od trenutnog do odloženog, jednačine (15) i (24) se moraju simultano rešavati. Dakle, kada se rešavanjem jednačine (15) dobije takav sastav da kriva dodiruje ili seče binodalnu krivu, dolazi do trenutnog mešanja, što znači da će se čvrsti polimerni film formirati odmah nakon potapanja u kupatilo sa nerastvaračem. U tom slučaju nastaje veoma porozna membrana za koju je karakteristična struktura sa kanalima. U suprotnom, ako se dobije kriva koja ne dodiruje binodalnu krivu, razdvajanje komponenata je odloženo, pa je potrebno više vremena za formiranje membrane. Takve membrane imaju relativno gust gornji sloj i karakterističnu sunderastu strukturu. Ovi slučajevi su prikazani na slici 2.14 [141].



Slika 2.14 – Različite morfologije membrane dobijene pri različitiom tipu razdvajanja komponenata

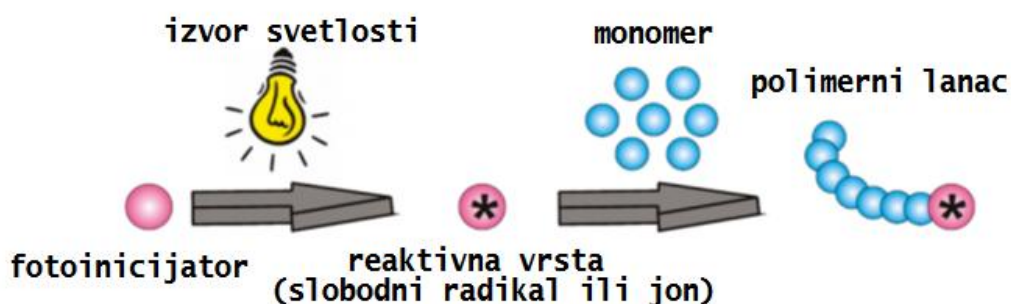
Izbor sistema rastvarač – nerastvarač pri formiranju membrane procesom fazne inverzije ima veoma značajan uticaj na morfologiju membrane, mehanička svojstva, kao i separacione karakteristike. Polimer mora biti rastvoran u datom rastvaraču, dok rastvarač i nerastvarač moraju biti mešljivi. Što je veća mešljivost rastvarača i nerastvarača, veća je šansa da će doći do trenutnog razdvajanja komponenata i da će se dobiti porozne membrane.

2.3.1.2 Proces fotopolimerizacije

Tokom poslednjih 40 godina, fotoinicirana polimerizacija ima sve veću primenu u proizvodnji adheziva, premaza, prilikom štampanja, u mikroelektronici, stomatologiji, biotehnologiji, inženjerstvu tkiva, dobijanju anizotropnih materijala, nanokompozita sa metalima i glinom, tečno-kristalnih materijala, mikrosočiva, za površinsku modifikaciju, blok i kalemljenu kopolimerizaciju itd [157-159]. Prednosti fotopolimerizacije u odnosu

na termičku polimerizaciju su: izvođenje reakcije na sobnoj ili nižim temperaturama; javlja se manje sporednih reakcija; mogu se sintetisati stereospecifični polimeri sindiotaktičke konfiguracije; mogu se dobiti polimeri sa niskom „ceiling“ temperaturom kada se polimerizacija izvodi na niskim temperaturama, jer bi u suprotnom depolimerizacija bila dominantna; pogodne su za očvršćavanje premaza, naročito velikih površina ili finih struktura.

Fotoinicirana polimerizacija predstavlja lančani proces, gde se inicijacija vrši pomoću svetlosti, tako što molekuli apsorpcijom fotona postaju reaktivne vrste u vidu slobodnih radikala i jona. Organski molekuli niske molske mase koji se koriste da apsorpcijom fotona daju reaktivne vrste koje iniciraju polimerizaciju, nazivaju se fotoinicijatori. [157,160]. Šematski prikaz reakcije fotoinicirane polimerizacije dat je na slici 2.15 [157].

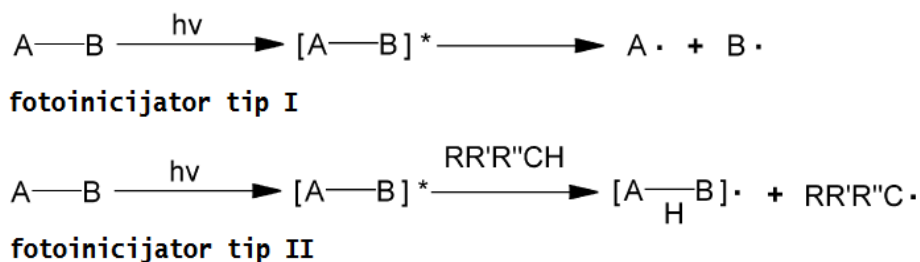


Slika 2.15 – Šematski prikaz fotoinicirane polimerizacije

Faktori koje treba uzeti u obzir prilikom izbora fotoinicijatora su: jednostavna priprema, rastvorljivost u većem broju monomera, stabilnost pri skladištenju, slaba migracija, dostupnost na tržištu i cena. Efikasnost reakcije zavisi od hemijske strukture, energije i intenziteta svetlosti. Prilikom apsorpcije svetlosti elektroni molekula se dovode u pobuđeno stanje, koje je reaktivnije pa može doći do odigravanja različitih reakcija. Važno je napomenuti da su reakcije moguće samo kada se molekul nađe u ekscitovanom stanju, što je osnova izražene hemijske selektivnosti [161].

Posmatrajući mehanizme reakcija, razlikuju se foto-osetljivi i foto-reaktivni molekuli. Foto-osetljivi molekuli apsorbuju svetlost i podstiču hemijsku konverziju druge supstance, dok foto-reaktivni nakon apsorpcije svetlosti učestvuju u datoj konverziji,

koja je uglavnom praćena cepanjem hemijskih veza. Fotoinicirana polimerizacija obuhvata polimerizaciju pri kojoj dolazi do umrežavanja, kao i polimerizaciju kalemljenjem. Ove reakcije se vrlo uspešno iniciraju upotrebom fotoinicijatora [162-165]. Razlikuju se dva tipa fotoinicijatora, od kojih se tip I razlaže cepanjem veze, a tip II vezuje vodonik (Slika 2.16).



Slika 2.16 – Reakcije razlaganja dva tipa fotoinicijatora

Fotoiniciranje se može izvesti tokom postupka pripreme membrane, ili se kasnije može primeniti na prethodno pripremljenu membranu, kada dolazi do modifikacije [161]. Dakle, tokom postupka pripreme membrane od polimera, monomer ili makromonomera, fotoinicijator u prisustvu UV svetlosti inicira reakciju polimerizacije, kada dolazi do umrežavanja. Prednost ovog postupka je u tome što se membrana sa umreženim polimerom dobija u jednom koraku.

2.3.2 Priprema nanokompozitnih membrana na bazi polimera

Metode za procesiranje kompozitnih membrana slične su procesiranju polimernih membrana. Najčešće korišćeni procesi za pripremu nanokompozitnih membrana mogu se podeliti u tri grupe [166]:

1) Umešavanje u rastvoru: Ova tehnika podrazumeva mešanje neorganskih nanočestica i rastvora polimera uz dispergovanje mešanjem. Nanokompozitna membrana se dobija uklanjanjem rastvarača putem konvencionalnih metoda. Metoda umešavanja u rastvoru je jednostavna za rad i pogodna za sve vrste neorganskih materijala, a koncentraciju polimera i neorganskih komponenti je lako kontrolisati. Nedostatak ove metode je stvaranje aglomerata neorganskih čestica u polimeru;

2) *In situ* polimerizacija: U ovom postupku, nanočestice se dobro pomešaju sa organskim monomerima, a potom se izvrši polimerizacija. Na površini neorganskih čestica postoje neke funkcionalne grupe, kao što su hidroksilna i karboksilna, koje mogu generisati inicirajuće radikale (katjone ili anjone) dejstvom visokog energetskeg zračenja ili plazme, koji dalje iniciraju polimerizaciju monomera na površini. Na primer, nanokompozitne membrane poli(metakrilne kiseline) (PMA)/TiO₂, sintetisane su iz disperzije nanopraha metakrilne kiseline i TiO₂ pod mikrotalasnim zračenjem [167]. Kod metode *in situ* polimerizacije, neorganske nanočestice se funkcionalnim grupama mogu povezati kovalentnim vezama sa lancima polimera. Međutim, još uvek postoji problem stvaranja aglomerata neorganskih nanočestica u finalnom proizvodu (membrana).

3) Sol-gel metoda: U ovom postupku, organski monomeri, oligomeri ili polimeri i neorganski prekursori se mešaju zajedno u rastvoru. Neorganski prekursori hidrolizuju i kondenzuju u dobro dispergovane nanočestice u polimernoj matrici [166]. Prednosti ove metode uključuju:

- umerene reakcione uslove - obično se radi na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku,
- laka kontrola koncentracija organskih i neorganskih komponenata u rastvoru,
- homogenizovanje membrana kao posledica molekulske i nanometarske disperzije organskih i neorganskih komponenata.

Ivata i saradnici su otkrili da je primenom sol-gel metode nanokompozitna membrana poliakrilonitrila (PAN) sa hidrolizatom tetraetoksisilana (TEOS) kao neorganske faze pokazala značajan pomak u odvajanju O₂/N₂ [168]. Ahmad je sa saradnicima proučavao hemijske, mehaničke i sposobnost separacije gasova nanokompozitnih membrana polivinilalkohol (PVA)/TiO₂. Membrana je procesirana korišćenjem PVA i TiO₂ metodom umešavanja u vodenom rastvoru [169]. Utvrđeno je da se dodavanjem TiO₂ (do 20 mas%) u PVA povećala selektivnost kompozitnih membrana prema gasnim parovima O₂/N₂, H₂/N₂, H₂/CO₂ i CO₂/N₂ za 60%, 55%, 23% i 26% respektivno, sa odgovarajućim smanjenjem propustljivosti. Kod većih koncentracija TiO₂, primećen je obratni trend. Organometalni materijali (metal-organic frame – MOF) se takođe koriste za dobijanje kompozitnih membrana. Membrane dobijene od MOF-5 sa visokom aktivnom površinom (3.000 m²/g) i visokom termičkom stabilnošću (do 400 °C),

zajedno sa Matrmid[®] korišćene su za separaciju gasova. Uprkos visokoj površini MOF-5, nije primećeno povećanje idealne selektivnosti za bilo koji gasni par. Međutim, zahvaljujući poroznosti MOF-5 nanokristala, postignuto je povećanje permeabilnosti od 120%. Mešavine gasa (CO₂/CH₄, N₂/CH₄) pokazale su značajno-povećanje selektivnosti za CH₄ zbog veće rastvorljivosti CO₂ i N₂ u polimernoj matrici [170].

2.3.2.1 Magnetne membrane za separaciju gasova

Danas je dobijanje jeftinih gasova visoke čistoće ili obogaćenih smeša gasova (posebno vazduh) veliki izazov u industriji i medicini, kao i u svakodnevnom životu [171]. Metode za separaciju vazduha ili obogaćivanje kiseonikom mogu se podeliti u dve grupe [172,173]:

- kriogeni
- nekriogeni

Na tržištu kiseonika i azota još uvek dominira kriogena destilacija vazduha [174]. U novije vreme kao alternative su se pojavile selektivne adsorpcije na zeolitima i ugljeničnim adsorbentima [175,176]. Pored navedenih metoda, poslednjih godina, istraživačima pažnju privlače i tehnike membranske separacije koje podrazumevaju koriscenje polimera [177,178]. Uspeh polimernih membrana je u velikoj meri zasnovan na njihovoj mehaničkoj i termičkoj stabilnosti, uz dobra separaciona svojstva. Neke prednosti koje nude polimerne membrane su: kontinualnost separacije, niski troškovi, energetska efikasnost, regeneracija nije potrebna [173]. Pri separaciji gasova treba uzeti u obzir dve grupe faktora: rastvorno-difuziona svojstva membranskih materijala i razliku u veličini molekula komponenata. Za slične molekule kao što su kiseonik i azot, permselektivnosti $P(O_2)/P(N_2)$ obično su manje od 10 u tradicionalnim polimernim membranama, što sprečava visok stepen obogaćenja kiseonikom koji se lako postiže u kriogenskoj industriji. U cilju rešavanja navedenog problema, korišćeni su različiti pristupi radi poboljšanja performansi polimernih membrana, kao što su upotreba membrana sa molekulskim sitima ugljenika (CMS) ili primena mešovite matrice [179-181]. Dalji razvoj dovodi do veće selektivnosti O₂/N₂ membrana (blizu 80% kiseonika u permeatu ili obogaćenom kiseoniku) [182-184]. Ostali pristupi nisu rezultovali stvaranjem polimernih membrana visoke selektivnosti [185-193]. Kada se koriste

polimerne membrane, izazov pri separaciji vazduha predstavlja stvaranje uslova za razlike (osim sorpcionih i difuznih svojstava) u transportu mase između kiseonika i azota. S obzirom na to da kiseonik i azot imaju potpuno različita magnetna svojstva, nedavno se pojavila ideja o tzv. *magnetnim membranama* [194-196]. Kiseonik je paramagnetski element, dok je azot diamagnetski, što stvara potencijal za njihovo odvajanje. Postoje dva načina za dobijanje magnetnih membrana:

1. Dispergovanjem magnetnih čestica u membrani ("magnetne membrane") i
2. Primenom magnetnog polja na obe strane permeatorske ćelije ("magnetska ćelija").

Naravno, korišćenje obe bi bilo najefikasnije.

Kao što je napomenuto, da bi se razdvojile smeše gasova treba uzeti u obzir jedan od dva (delimično međusobno povezana) faktora pomoću kojih se komponente gasa mogu razlikovati, a koje dovode do efikasnog odvajanja: rastvorno-difuziona svojstva i razlika molekulske veličine komponenata. Razdvajanje može biti zasnovano na razlikama u veličini molekula, kada se membrana ponaša kao molekulsko sito. Ukoliko su molekuli slične veličine, poput kiseonika i azota, separacija u polimernim membranama može se takođe postići na osnovu razlike termodinamičkih svojstava penetranata. Smesa gasova prolazi kroz membranu primenom razlike pritisaka na obe strane membrane (što stvara gradijent hemijskog potencijala unutar membrane). Razlike u propustljivosti ne poticu samo od difuzivnih razlika različitih vrsta gasova, već i od razlika u fizičko-hemijskim interakcijama gasova unutar polimera [197]. Neophodne razlike u transportu mase kiseonika i azota se mogu stvoriti uvođenjem magnetnog polja koje aktivno utiče na transport kiseonika, dok se očekuje da je neutralno za azot. Magnetno polje dovodi do izraza "drift" u ukupnom transportu kiseonika, tj. determinističkog pojma vrednosti zavisne od indukcije magnetnog polja.

2.4 Ograničenja i trendovi razvoja membrana na bazi polimera

Zahvaljujući svojim adsorpcionim i elastičnim svojstvima, hidrogelovi su pronašli primenu u različitim segmentima napredne industrije. Međutim, upotreba hidrogelova je

ograničena njihovim slabim mehaničkim svojstvima. S obzirom na atraktivnost hidrogelova, prevazilaženje ovog nedostatka se razvilo u više različitih pravaca. Jedan od pristupa je formiranje višemrežnih hidrogelova sa ciljem postizanja veće mehaničke čvrstoće. Takođe, povećanje udela komponente boljih mehaničkih svojstava dovodi do formiranja ojačanih hidrogelova. Dodatak komonomera sposobnog da gradi vodonične veze, koje deluju kao fizičko umreženje, takođe poboljšava mehanička svojstva, dok dodatak hidrofилnih jedinjenja koja povećavaju stepena bubrenja, dovodi do njihovog mehaničkog slabljenja. Različiti istraživači su korišćenjem oscilatorne reologije ispitivali mehanička svojstva poli(akrilna kiselina-ko-akrilamid) i poli(Na-akrilat-ko-akrilamid) hidrogelova kao funkciju sastava i ukupnog sadržaja polimera. Istraživanja su pokazala da u oba kopolimerna sistema povećanje koncentracije akrilamida dovodi do povećanja modula akumulirane energije. Značajnija promena je primećena kod poli(Na-akrilat-ko-akrilamid) hidrogelova u odnosu na čist poli(Na-akrilat), što je posledica izuzetno slabih mehaničkih svojstava poli(Na-akrilata), koji ima visok stepen bubrenja usled velike koncentracije $-\text{COO}-$ grupa [198]. Dodatkom hidrofobnih akrilonitrilnih segmenata značajno se poboljšava sposobnost kopolimera da se odupre deformaciji pri kompresiji, što je potvrđeno dinamičko-mehaničkom analizom. Na mehanička svojstva hidrogela značajno utiče stepen umreženja koji se reguliše dodatkom određene količine umreživača pri sintezi [199]. Veći stepen umreženja obezbeđuje bolja mehanička svojstva, ali rezultuje smanjenim stepenom bubrenja; stoga je neophodno optimizovati koncentraciju umreživača koja može da obezbedi dovoljnu čvrstoću, ali i zadovoljavajuću elastičnost. Ispitivanje uticaja koncentracije umreživača azobisisobutironitrila (AIBN) na mehanička svojstva hidrogelova na bazi PAA pokazalo je da sa porastom koncentracije AIBN dolazi do stvaranja heterogenih struktura koje mogu čak i narušiti mehanička svojstva [200]. Količina rastvarača u reakcionoj smeši takođe utiče na mehanička svojstva hidrogelova jer se povećanjem njegove količine smanjuje stepen umrežavanja i pogoršavaju mehanička svojstva. U novije pristupe poboljšanja mehaničkih svojstava hidrogelova spadaju uvođenje kalemljenih kopolimera, sinteza interpenetrirajućih (IPN) i semi-interpenetrirajućih (semi-IPN) mreža, liofilizacija nabubrelog hidrogela, zamrzavanje i sinteza kompozita na bazi polimerne matrice i neorganskih punila (zeoliti, liskun, montmorilonit) [201,202].

Različiti polimeri su ispitani kao materijali za separaciju gasova, kao što su polikarbonat (PC) [203], acetat celuloze (CA) [204], polisulfon (PSF) [205] i poliimidi (PI) [206] itd. CA, PSF i PI se široko primenjuju u industrijskim postrojenjima [207]. Nekoliko kompanija trenutno proizvodi membrane za separaciju gasova u komercijalnoj razmeri [208]. Uprkos njihovim prednostima (niski troškovi, dobra mehanička stabilnost i jednostavna prerada) [209], korišćenje polimernih membrana često je ograničeno niskom propustljivošću ili selektivnošću. Kao što je napomenuto, u sistemima polimernih membrana postoji međusobna povezanost između propustljivosti i selektivnosti. Tokom poslednjih decenija zabeležena su značajna poboljšanja u selektivnim membranama CO₂/CH₄, naročito u performansama mešanja gasa i u ekstremnijim uslovima kao što su veće temperature ili pritisci. Polimeri intrinzične mikroporoznosti (PIM-1 i PIM-7) pokazali su dobre mogućnosti razdvajanja CO₂/CH₄ [210]. Nedavno su predstavljene serije različitih krutih (termički preuređenih) polimernih kombinacija, koje su čak poboljšale separaciona svojstva, ali uključuju komplikovanu sintezu [211]. Spomenuto je da polimerne membrane imaju potencijal da zamene konvencionalne postupke za separaciju gasa, kao što su adsorpcija pritiskom (PSA), kriogena destilacija i adsorpcija [212]. Da bi polimerne membrane bile ekonomski održive u industriji, ovi materijali treba da prevazilaze svojstva transporta gasa najsavremenijih polimernih materijala [210]. Takođe, za odvajanje gasovitih smeša, mora se uzeti u obzir problem plastifikovanja staklastih polimernih membrani. Plastifikacija je definisana kao povećanje kretanja segmenata polimernih lanaca usled prisustva jednog ili više sorbata, tako da se propustljivost svih komponenata povećava, a samim tim se smanjuje selektivnost [213]. Prekomerna sorpcija gasa u polimernoj matrici dovodi do poremećaja pakovanja polimernih lanaca i povećava njihovu segmentnu pokretljivost. Pošto se propustljivost sporijih komponenata (CH₄, N₂) povećava više od propustljivosti one bržih komponenata (CO₂), plastifikacija izaziva smanjenje selektivnosti membrane [213]. Ovaj gubitak selektivnosti uglavnom je uzrokovan smanjenjem selektivnosti difuzivnosti zbog prekomernog segmentnog kretanja. Drugim rečima, membrana gubi svoju sposobnost da vrši diskriminaciju između suptilne veličine i razlika u obliku. Razlike u propustljivosti i selektivnosti ne potiču samo od difuzivnih razlika različitih vrsta gasova, već i od razlika u fizičko-hemijskim interakcijama gasova unutar polimera [197]. Neophodne razlike u transportu

mase kiseonika i azota se mogu stvoriti uvođenjem magnetnog polja koje aktivno utiče na transport kiseonika, dok se očekuje da je neutralno za azot. S obzirom na to da kiseonik i azot imaju potpuno različita magnetna svojstva, nedavno se pojavila ideja o tzv. *magnetnim membranama* [194-196]

2.5 Karakterizacija membrana

Optimalno funkcionisanje membrana za separaciju obično se postiže kombinacijom raznih faktora, kao što su hemijska i fizička svojstva, karakteristike površine, morfologija, itd. Neka od ovih svojstava su u potpunosti određena proizvodnim procesom i optimizovana tako da zadovolje zahteve vezane za performanse membrane, kao što su mehanička čvrstoća i fluks. Ove informacije često moraju biti dopunjene drugim apriori nepoznatim podacima koji takođe imaju uticaja na istraživanje operativnosti membrana. Takođe, potrebno je izvršiti različita merenja koja omogućavaju formiranje teorijskih modela za opisivanje procesa separacije. Sve navedeno iziskuje korišćenje različitih metoda karakterizacije, koje su ključni deo istraživanja, razvoja i inženjeringa membrane. S obzirom na to da većina membrana poseduje višeslojnu asimetričnu strukturu, broj nezavisnih parametara može postati pozamašan. Sa ciljem pojednostavljena izučavanja membrane, neophodno je izdvojiti ključne grupe svojstava. Na osnovu vrste informacija koje pružaju, metode karakterizacije membrana mogu se grubo podeliti na nekoliko glavnih grupa. Glavna diferencijacija je između hemijskih (struktura i sastav) i fizičkih svojstava (separacija, morfologija, mehaničke svojstva, itd.) slojeva. Pored toga, u mnogim slučajevima je neophodno diferenciranje zapreminskih i površinskih svojstava, kao i između porozne i guste strukture, jer se u svakom slučaju mogu zahtevati posebne metode. S obzirom na malu debljinu membrana, posebno selektivnog sloja, tehnike koje nude najvišu prostornu rezoluciju i minimalnu dubinu probijanja su od posebnog interesa za karakterizaciju membrana.

2.5.1 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

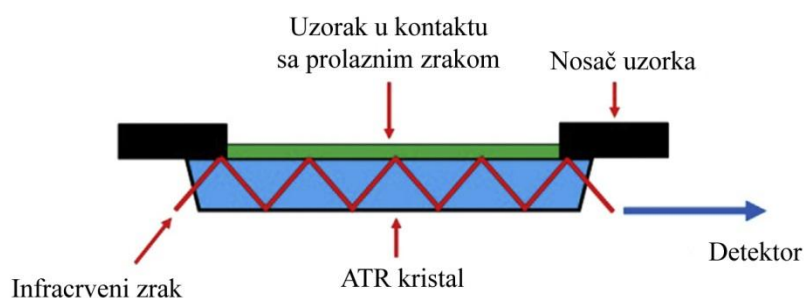
Kao osnovna metoda za identifikaciju stabilnosti polaznih komponenata i nastalih kovalentnih hemijskih veza tokom procesiranja membrana koristi se infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom [214-221].

Ukoliko se propusti snop infracrvenog (IC) zračenja, kroz supstancu bilo kog agregatnog stanja, a potom se razloži na monohromatske komponente pomoću optičke prizme ili rešetke, pojedinim frekvencijama se detektuje veće ili manje slabljenje jačine svetlosti. Uočeno slabljenje je posledica selektivne apsorpcije IC zračenja od strane molekula koji sa tim zračenjem dolaze u dodir. Kod uređaja koji se koriste za ifracrvenu spektroskopiju, izvori zračenja mogu biti infracrveni laser promenljive frekvencije ili izvor kontinualnog spektra. Ukoliko se koristi kontinualni spektar, nakon prolaska kroz ispitivanu supstancu, propušteni snop ulazi u monohromator, koji rasipa svo zračenje, izuzev zračenja one frekvencije koja se ispituje. Zračenje određene frekvencije se fokusira na detektor. Detekcija propuštenog zračenja i merenje njegovog intenziteta obavlja se uz korišćenje računara i bolometra ili TGS-detektora (Triglycine sulfata, TGS ili Deuterated triglycine sulfata, DTGS). Analizom propuštene svetlosti (eng. transmittance) utvrđuje se koliko energije je apsorbovano i na kojoj talasnoj dužini (talasnom broju), odnosno, formira se IC spektar. Ova metoda registruje isključivo energetske razlike između molekulskih stanja i uveliko se koristi u analitičkoj hemiji. Infracrveni spektar svakog molekula ili funkcionalne grupe je jednoznačan i pouzdano određuje hemijske strukture sadržane u ispitivanom uzorku. Takođe, korišćenjem IC spektroskopije, iz malih pomaka traka u spektru, moguće je zaključivati o odvijanju hemijskih procesa u ispitivanom uzorku. Stoga je ova metoda ključna pri identifikaciji sastava procesiranim polimernih i nanokompozitnih membrana ukoliko je potrebno potvrditi uspešnost reakcija polimerizacije ili adekvatnost korišćene metode procesiranja.

Za karakterizaciju membrana, najznačajnije su sledeće metode za dobijanje FTIR spektara:

- transmisiona metoda i
- metoda prigušene totalne refleksije.

Kod transmisiona metode, zrak se propušta direktno kroz uzorak pomešan sa kalijum bromidom (KBr) i meri se propuštena energija na osnovu koje se formira IC spektar.



Slika 2.17 – Postavka uzorka kod ATR metode

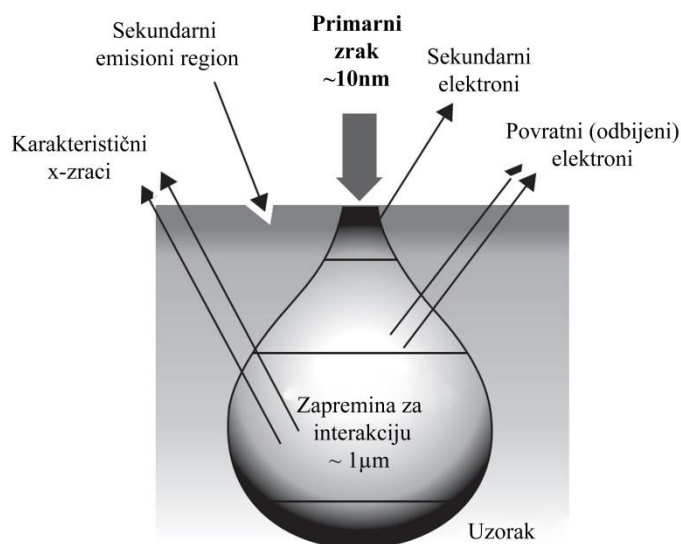
Kod metode prigušene totalne refleksije (eng. attenuated total reflection, dalje u tekstu ATR), koriste se ATR dodaci za merenje promena koje se javljaju u unutrašnje reflektovanom IC zraku, kada zrak stupi u kontakt sa uzorkom. U principu, infracrveno zračenje je pod određenim uglom usmereno u optički neproziran kristal visokog indeksa prelamanja svetlosti (ZnSe, Ge), kao što je prikazano na slici 2.17. IC zraci dolaze u kontakt sa ATR kristalom, u kome se odvija višestruka unutrašnja refleksija sve do izlaza zraka iz kristala. Uzorak će u kontaktu sa talasom apsorbovati energiju i prigušiti izlazni talas. Prigušeni talas se usmeren na detektor i formira se IC spektar.

2.5.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija visoke rezolucije (FESEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija predstavlja osnovnu metodu za vizuelno opisivanje početnih materijala, formirane porozne strukture, kao i disperzije nanočestica u polimernim membranama [222-229]. Od posebnog značaja za ovu doktorsku disertaciju je činjenica da se skenirajuća elektronska mikroskopija koristi kao osnovno oruđe za analizu raspodele veličina pora nastalih tokom sinteze polimernih membrana, a koja direktno diktira efikasnost pri njihovom korišćenju [225-227].

Skeniranjem površine uzorka, uređaj oblikuje sliku *hvatanjem* elektrona koji se odbijaju od njegove spoljašnje površine [226]. Postoje dve vrste interakcija koje mogu nastati – elastične i neelastične interakcije. Pri neelastičnoj interakciji, iz uzorka se emituju sekundarni elektroni niske energije, nakon bombardovanja snopom primarnih elektrona (prenos energije na atom u uzorku). S druge strane, elastična interakcija je posledica deformisanja primarnog elektrona nakon kontakta sa atomskim jezgrom uzorka ili

elektrona uporedive energije. Rasuti elektroni odbijeni pod uglom od više od 90° nazivaju se povratni odbijeni elektroni i mogu se koristiti za snimanje uzoraka. Generisanje sekundarnih i povratnih odbijenih elektrona ilustrovano je na slici 2.18



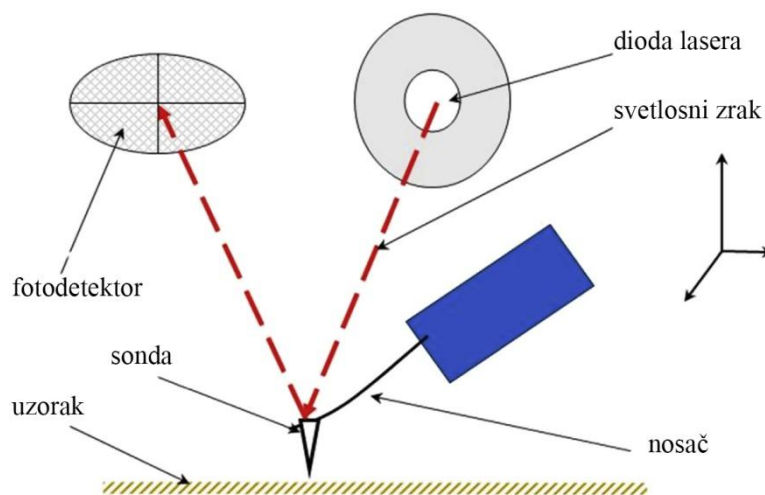
Slika 2.18 – Generisanje sekundarnih i povratnih odbijenih elektrona tokom FESEM

Novije generacije uređaja za skenirajuću elektronsku mikroskopiju bazirane na emisiji elektromagnetnog polja (FESEM), postižu visoke rezolucije i veoma su korisni pri ispitivanju morfologije struktura nanometarskih dimenzija.

2.5.3 Mikroskopija atomskih sila

Princip rada mikroskopije atomskih sila (eng. *atomic force microscopy*, dalje u tekstu AFM) zasniva se na merenju međumatomskih (međumolekulskih) sila na vrhu sonde i uzorka [230-236]. Sondu čini elastična gredica sa vrhom. Sila kojom površina uzorka deluje na vrh sonde rezultuje ugibanjem elastične konzole. Merenjem ugiba konzole mogu se odrediti međumolekularne sile između vrha sonde i površine uzorka, kao i topografija površine uzorka. Tipična konfiguracija AFM prikazana je na slici 2.19. Sonda koja se sastoji od oštrog vrhova za snimanje postavljena je na fleksibilnu ručku konzole. U zavisnosti od primene, najčešće se proizvodi od silikona ili silicijum nitrida.

Većina komercijalno dostupnih sondi imaju oblik kvadratne piramide. Za površine gde je potrebna sonda velikog odnosa dimenzija, koriste se vrhovi velikog odnosa dužine i prečnika ili ugljenične nanocevi, a naročito su korisni za snimanje uzoraka sa strmim stranama.



Slika 2.19 – Šema tipične konfiguracije AFM

Za merenje ugiba gređice koriste se optičke metode. Optički sistem je podešen tako da je zrak emitovan iz lasera usmeren na elastičnu konzolu. Svetlosni zrak se odbija od konzole i pogađa centar fotodetektora osetljivog na promenu položaja. Kao fotodetektor uglavnom se koriste fotodiode.

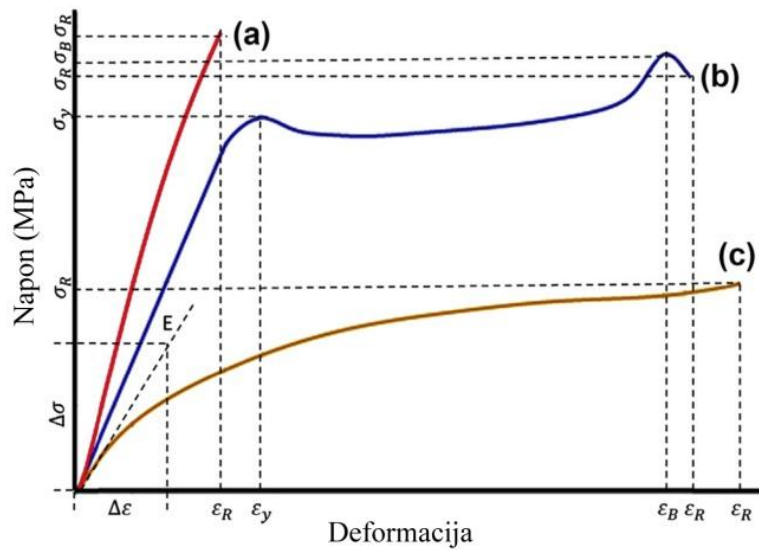
2.5.4 Mehanička ispitivanja

Mehaničko ponašanje polimera je bilo predmet velikog broja istraživanja u prošlosti i taj trend se nastavlja [237]. Mehanička svojstva su od velike važnosti za primenu polimera u industriji, optici, elektronici, medicini i drugim oblastima [238,239]. Jedan od ciljeva Nauke o materijalima i inženjerstva materijala je nanostrukturno i mikrostrukturno stvaranje ciljanih mehaničkih svojstava funkcionalnih polimera [240]. Poboljšanje mehaničkih svojstava zahteva bolje poznavanje međuzavisnosti molekulske strukture, morfologije i načina obrade sa jedne strane i krajnjih mehaničkih svojstava sa druge – korelacija između strukture i svojstava [241]. Za potrebe ispitivanja mehaničkih svojstava membrana na bazi polimera najčešće se koriste sledeći testovi:

- ispitivanje zatezanjem i
- mikrotvrdoća.

2.5.4.1 Ispitivanje zatezanjem

Najjednostavniji test za određivanje konstanti elastičnosti, zatezne čvrstoće i prekidne čvrstoće jeste ispitivanje zatezanjem [242-246]. Na uzorak deluje uniaksijalno opterećenje do loma uzorka. Opterećenje se fiksira na krajeve uzorka i meri se deformacija. Ovim testom dobijaju se vrednosti zatezne čvrstoće, elongacije i smanjenje površine sa istezanjem. Korišćenjem opterećenja i deformacije računa se Jungov (Young) modul elastičnosti. Takođe, izvode se i vrednosti Poasonovog (Poisson) odnosa i napona razvlačenja. Test istezanjem koristi se za proveru mehaničkog kvaliteta materijala. Za prikazivanje mehaničkih svojstava, potrebno je krenuti od karakterističnih dijagrama "napon-deformacija" pri kratkotrajnom statičkom opterećenju istezanjem osnovnih vrsta polimernih materijala. Kao kratkotrajno opterećenje definiše se ono opterećenje pri kojem od početka ispitivanja (opterećivanja) pa do kraja ispitivanja (opterećivanja), odnosno loma, prođe oko jedan minut. Ova definicija je, uprkos svom opisnom karakteru, dovoljna da se ukaze na potrebu obraćanja pažnje na zavisnost mehaničkih svojstava od trajanja opterećenja. Povezano s time dobro je i korisno posvetiti odgovarajuću pažnju postupku određivanja modula elastičnosti polimernih materijala - slika 2.20. U osnovi, radi se o postepenom povećanju opterećenja, crtanjem dijagrama "opterećenje-izduženje" dolazi se do mogućnosti uočavanja linearnog područja (proporcionalni odnos opterećenja i izduženja), primenom odgovarajućih izraza mogu se izračunati vrednosti modula elastičnosti.



Slika 2.20 – Tipične krive napon-deformacija za (a) krte materijale, (b) žilave materijale i (c) gumaste materijale

2.5.4.2 Mikrotvrdoća

Testiranje indentacijom predstavlja jedan od najjednostavnijih načina merenja mikromehaničkih svojstava materijala i nudi mogućnost testiranja uzorka u njegovom originalnom sastavu [247]. Još jedna od prednosti indentacije u odnosu na druge tehnike mehaničkog karakterisanja materijala, jeste mogućnost mapiranja površinskih mehaničkih svojstava na lokalnom nivou, što je od fundamentalnog značaja za nehomogene materijale. Najbitnije primene indentacionih testova tvroće opisane su u tekstu koji sledi [248,249].

Testiranje indentacijom se zasniva na lokalnoj deformaciji napravljenoj pomoću utiskivača (indentera) primenom određenog opterećenja. Konvencionalne metode mikroindentacije podrazumevaju optička merenja otiska koji ostaje nakon penetracije indentera kroz površinu materijala. Mikrotvrdoća, H , se izražava odnosom primenjenog opterećenja, P , i površine otiska, A ($H = \frac{kP}{A}$). Kao utiskivači se obično koriste

četvorostrane dijamantske piramide kvadratne (Vickers) ili romboidne (Knoop) osnove ili trostrane dijamantske piramide jednakostranične osnove (Berkovich). Kod većine polimernih materijala primena sile opsega 0.05 – 2 N korišćenjem piramidalnih

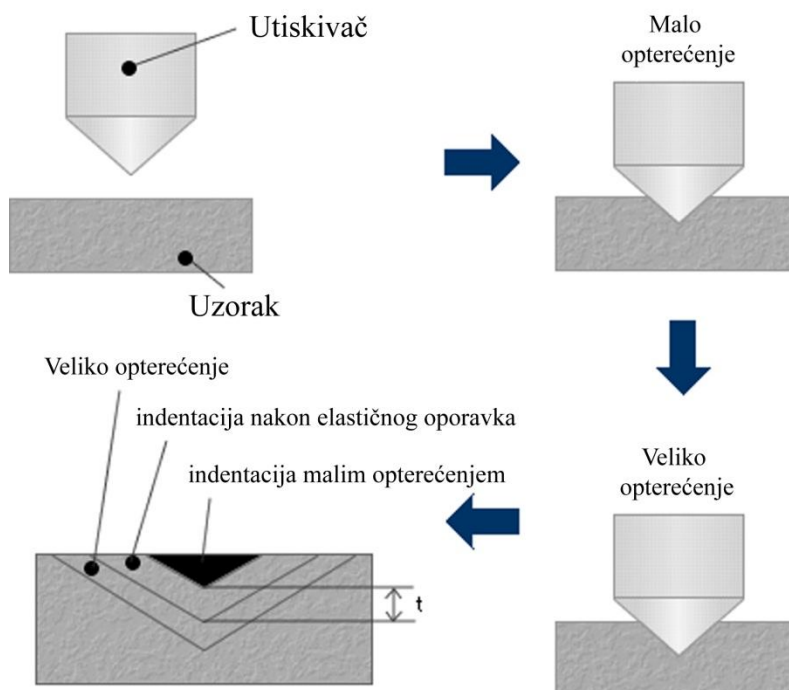
indentera daje dubine otiska u mikronskog reda veličine, što znači da je površina polimernog uzorka testirana kvazi-nedestruktivno.

Tokom ciklusa indentacije očekuje se da u blizini indentera (veliko opterećenje) dođu do izražaja plastične deformacije, a da na udaljenijim lokacijama od otiska (malo opterećenje) prevladaju elastične deformacije. Precizno polje napona za polimere nije moguće utvrditi zbog nedostatka sveobuhvatne visko-elasto-plastične teorije o njihovim mikromehaničkim svojstvima. Postoje značajni pokušaji da se objasni mehaničko ponašanje materijala koji ne pokazuju potpuno plastično ponašanje [250,251].

Obe metode pretpostavljaju da su deformacije usled opterećenja i plastične i elastične, dok se nakon rasterećenja samo elastična premeštanja vraćaju. Vrednosti tvrdoće i elastičnog modula se mogu dobiti iz početnih podataka rasterećenog uzorka.

Metoda po Vickersu

Kao utiskivač koristi se dijamantska piramida sa kvadratnom osnovom i uglom na vrhu od 136° (Slika 2.21)



Slika 2.21 – Šema Vickersove metode merenja

Sila utiskivanja, F , može biti od 50 do 1200 N, a izbor zavisi od vrste i dimenzija

ispitivanog materijala [252-255]. Tvrdoća po Vickersu određena je odnosom sile utiskivanja i površine otiska. Površina otiska geometrijski predstavlja omotač pravilne četverostrane piramide. Sam otisak se u optičkom instrumentu vidi kao kvadrat, pa se mere dijagonale kvadrata, d , za izračunavanje površine otiska. Tvrdoća se izračunava prema izrazima (36) i (37) u zavisnosti od jedinica u kojima je izražena sila.

$$HV = \frac{2F}{d^2} \sin \frac{\alpha}{2} = \frac{1,864 F}{d^2} \quad (36)$$

gde je F primenjeno opterećenje u kp, d dijagonala otiska u obliku kvadrata, $\alpha = 136^\circ$ ugao na vrhu piramide.

$$HV = \frac{1,854F \cdot 0,102}{d^2} \quad (37)$$

gde je F primenjeno opterećenje u N, d dijagonala otiska u obliku kvadrata, $\alpha = 136^\circ$ ugao na vrhu piramide.

Za određivanje tvrdoće potrebno je izmeriti dijagonalu otiska i na osnovu navedenog izraza izračunati vrednost tvrdoće HV. Ova metoda ostavlja veoma mali otisak (dijagonala otiska od 0,5 mm). Tvrdoća po metodi Vickersa ne zavisi od vrednosti sile utiskivanja i može se koristiti za merenje tvrdoće materijala u širokom opsegu od mekih do veoma tvrdih metala i legura uključujući i termički obrađene čelike.

Metoda po Vickersu ima samo jednu skalu opterećenja u opsegu od 1 do 120 kg, što znači da je moguće meriti tvrdoću skoro svih materijala. Takođe treba napomenuti, da je zbog oblika utiskivača, tačnost metode skoro nezavisna od primenjenog opterećenja. Primenom vrlo malih opterećenja ova metoda daje mogućnost određivanja tvrdoće tankih limova, cementiranih i nitrovanih površina, zaštitinih prevlaka, pa čak i određivanje tvrdoće pojedinih zrna u polikristalnom materijalu. Kada se radi sa ovako malim opterećenjima, ova metoda se naziva mikro-Vickers. Skale tvrdoće po Vickersu i odgovarajuća opterećenja prikazana su u Tabeli 2.8.

Tabela 2.8 – Skale tvrdoća po Vickersu

Mikro-tvrdoća	Opterećenje, F, N	Tvrdoća niskih opterećenja	Opterećenje, F, N	Makro-tvrdoća	Opterećenje, F, N
HV 0,01	0,09807	HV 0,2	1,961	HV 5	49,03
HV 0,015	0,1471	HV 0,3	2,942	HV 10	98,07
HV 0,02	0,1961	HV 0,5	4,903	HV 20	196,1
HV 0,025	0,2452	HV 1	9,807	HV 30	294,2
HV 0,05	0,04903	HV 2	19,61	HV 50	490,3
HV 0,1	0,9807	HV 3	29,42	HV 100	980,7

2.5.5 Rendentsko-difraktometrijska analiza (XRD)

Ova metoda se koristi za određivanje mikrostrukture kristala parametra rešetke, identifikaciju kristala i dr. Zasniva se na Braggovom zakonu prelamanja zraka [256]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (38)$$

X zraci se stvaraju u katodnoj cevi i u vidu monohromatskog zračenja se usmeravaju ka uzorku. Kada uslovi zračenja ispunjavaju Braggov zakon dolazi do pozitivne interferencije i difrakcije. Ovim zakonom se povezuju talasna dužina elektromagnetnog zračenja (λ), dirakcioni ugao (θ) i parametar rešetke u kristalu (d). Kod difraktometra talasna dužina je fiksne vrednosti; računar nam na apscisi ispisuje vrednosti 2θ , a na ordinati vrednosti intenziteta zračenja.

2.5.6 Metode za procenu kinetike i kinetičkih parametara

2.5.6.1 Metoda normalizovanog vremena

Ovaj metod se široko koristi za pronalaženje pogodnog oblika funkcije reakcionog modela, $f(\alpha)$, jer je u stanju da pravilno opiše ispitivani proces. Prema metodi modelovanja, modeli kinetike reakcija se klasifikuju u pet grupa, u zavisnosti od mehanizma reakcije:

- stepeni zakoni,
- reakcija kontrolisana graničnim uslovima faze,
- red reakcije,
- reakcija opisana pomoću Avramijeve (Avrami) jednačine, i
- reakcije kontrolisane difuzijom [257,258].

Pri korišćenju ove metode, eksperimentalno određena kriva konverzije izražena funkcijom:

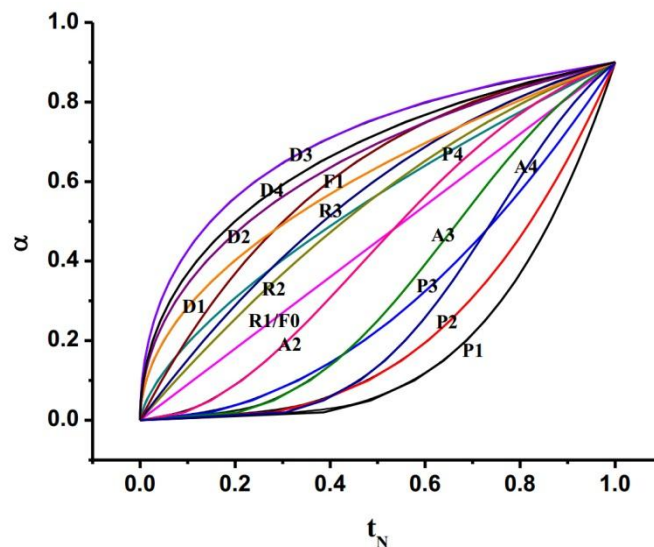
$$\alpha_{\text{exp}} = f(t_N)_T \quad (39)$$

transformiše se u normalizovanu krivu konverzije, izraženu funkcijom:

$$\alpha_{\text{exp}} = f(t_N)_T \quad (40)$$

gde je normalizovano vreme (t_N) je definisano jednačinom $t_N = \frac{t}{t_{0,9}}$

u kojoj je $t_{0,9}$ trenutak u kojem je $\alpha=0,9$ [259]. Kinetički model istraženog procesa određen je analitičkim upoređivanjem normalizovanih krivih konverzije sa krivama konverzije normalizovanog modela. Na slici 2.22 prikazane su master krive teorijskih krivih konverzije.



Slika 2.22 – Master krive teorijskih krivih konverzije [260]

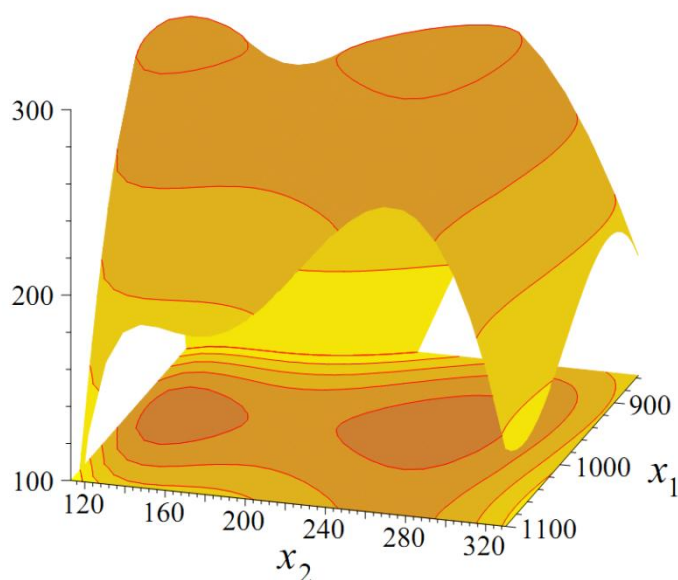
Kinetički model istraženog procesa određuje se analitičkim upoređivanjem normalizovanih krivih konverzije sa krivama konverzije normalizovanog modela. Najbolji model za opisivanje adsorpcije katjona teških metala je onaj sa najnižom vrednošću koeficijenta korelacije (R^2). Skup kinetičkih modela reakcije koje se koriste za određivanje modela koji najbolje opisuju kinetiku procesa prikazan je u Tabeli 2.9

Tabela 2.9 – Najčešći kinetički modeli reakcija u čvrstom stanju

Oznaka	Model reakcije	Diferencijalni oblik $f(\alpha) = \frac{1}{k} \frac{d\alpha}{dt}$	Integralni oblik $g(\alpha) = kt$
R1/F0	0 reda (Polany-Winger-ova jednačina)	1	α
R2	Reakcija kontrolisana promenama na granici faza (površinsko skupljanje)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R3	Reakcija kontrolisana promenama na granici faza (zapreminsko skupljanje)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
F1	I reda (Mampelova jednačina)	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
F2	II reda	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
F3	III reda	$(1-\alpha)^3$	$0.5[(1-\alpha)^{-1}-1]$
D1	Jednodimenziona difuzija	0.5α	α^2
D2	Dvodimenziona difuzija	$-\frac{1}{\ln(1-\alpha)}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
D3	Trodimenziona difuzija (Jander-ova jednačina)	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4	Trodimenziona difuzija (Ginstling-Brounshtein-ova jednačina)	$\frac{3}{2}[(1-\alpha)^{1/3}-1]$	$(1-\frac{2}{3}\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}$
P2	Stepeni zakon	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
P3	Stepeni zakon	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
P4	Stepeni zakon	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
A2	Avrami-Erofeev-a jednačina	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3	Avrami-Erofeev-a jednačina	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4	Avrami-Erofeev-a jednačina	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$

2.5.6.2 Metodologija površinskog odziva

Metodologija površinskog odziva (eng. *Response Surface Methodology*, dalje u tekstu RSM) predstavlja zbir statističkih i matematičkih tehnika korisnih za izgradnju empirijskog modela [261]. Najznačajnije primene RSM su u situacijama u kojima nekoliko ulaznih promenljivih potencijalno utiče na učinak ili kvalitet procesa. Neophodno je pažljivo dizajniranje eksperimenata, sa ciljem optimizacije odziva (izlazna promenljiva) na koji utiče nekoliko nezavisnih promenljivih (ulazne promenljive). RSM podrazumeva eksperimentalne strategije za istraživanje prostora procesa ili nezavisnih promenljivih, empirijsko statističko modelovanje radi razvijanja odgovarajuće aproksimativne veze između prinosa i procesnih promenljivih, kao i metode optimizacije za pronalaženje vrednosti procesnih promenljivih koje daju poželjne vrednosti izlaznih promenljivih. Odziv se može prikazati grafički, bilo u trodimenzionom prostoru ili u obliku konturnih oblasti (kontura) koje pomažu vizualizovanju oblik površine odziva. Konture su krive konstantnog odziva nacrtane u (x_i, x_j) ravni, dok su vrednosti ostalih varijabli fiksirane. Svaka kontura odgovara određenoj visini površine odgovora, kao što je prikazano na slici 2.23.

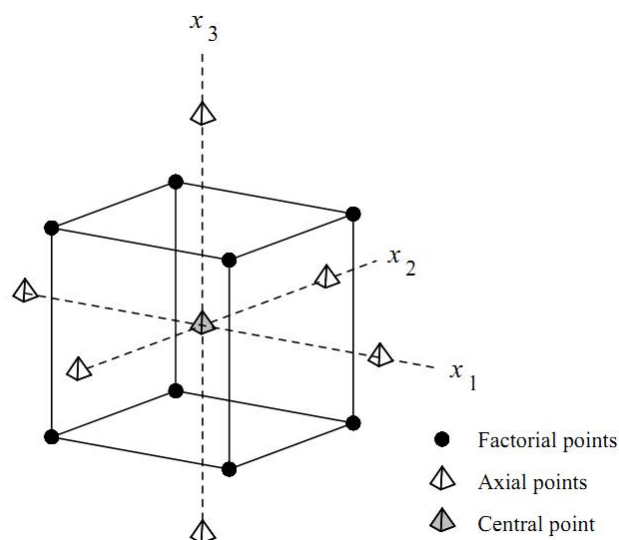


Slika 2.23 – Trodimenzioni prikaz površinskog odziva sa odgovarajućim dvodimenzionim konturnim dijagramom

Generalno, struktura odnosa između odziva i nezavisnih promenljivih nije poznata. Prvi korak u RSM je pronalaženje odgovarajuće aproksimacije pravom odnosu. Najčešći oblici su polinomi niskog reda (prvog ili drugog reda). U ovoj doktorskoj disertaciji korišćen je centralni kombinovani dizajn (eng. *Central Composite Design*, dalje u tekstu CCD)

Centralni kombinovani dizajn

Model drugog reda može se konstruisati efikasno korišćenjem centralnog kompozitnog dizajna (CCD) [261]. CCD su projekti prvog reda ($2N$) uvećani dodatnim centrom i aksijalnim tačkama kako bi se omogućila procena parametara podešavanja modela drugog reda. Slika 2.24 prikazuje CCD za 3 promenljive.



Slika 2.24 – Primer CCD sa jednom centralnom tačkom

Na slici 2.24, dizajn uključuje 2^N faktorske tačke, $2N$ aksijalne tačke i 1 centralnu tačku. U ovoj doktorskoj disertaciji korišćen je centralni kompozitni dizajn sa 3 promenljive i 6 centralnih tačaka.

2.5.6.3 Intračestična difuzija

Opis difuzije sorbata unutar čestice i adsorpcije na njenu poroznu površinu se zasniva na Fikovom (Fick) zakonu difuzije. Njegovi principi su opšte poznati u literaturi, a najznačajniji matematički izrazi vezani za ovaj pristup prikupljeni su u Tabeli 2.10 [262-264].

Tabela 2.10 – Značajni matematički izrazi za IPD model

	Sferične čestice	Ravne čestice
Osnovna jednačina	$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{l} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \frac{\rho}{\varepsilon p} \frac{\partial q}{\partial t}$ (41)	$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{l} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\rho}{\varepsilon p} \frac{\partial q}{\partial t}$ (47)
Granični uslovi	$\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$ (42)	$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = 0$ (48)
Početni uslovi	$c(r = r_0) = c_b$ $c(0 \leq r \leq r_0) = 0, t = 0$ (43)	$c(x = \pm l) = c_b$ $c(-l \leq x \leq l) = 0, t = 0$ (49)
Srednja adsorbovana vrednost	$\bar{q}(t) = \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} r^2 q(r, t) dr$ (44)	$\bar{q}(t) = \frac{1}{l} \int_0^l q(x, t) dx$ (50)
Analitičko rešenje	$\frac{\bar{q}(t)}{\bar{q}_c} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_a \pi^2 n^2}{r_0^2} t\right)$ (45)	$\frac{\bar{q}(t)}{\bar{q}_c} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D_a \pi^2 (2n+1)^2}{4l^2} t\right)$ (51)

Čestice sorbenta su često modelovane kao sfere određenih svojstava kao što su : poroznost čestice (ε_p), gustina čestice (ρ) i faktor turtuoznosti (l). Proces difuzije se može generalno opisati masenim bilansom (jednačina 41) korišćenjem radijalne koordinate (r) u određenom vremenskom intervalu (t) i koeficijenta molekulske difuzije sorbata u tečnom rastvoru (D). Koncentracija sorbata unutar čestice u rastvoru (c) i adsorbovane faze (q) povezana je sa njihovom ravnotežom; c_b predstavlja koncentraciju rastvorene supstance u rastvoru. Granični uslovi definisani su jednačinama 42 i 43. Početni uslovi za jednačinu 1 odgovaraju eksperimentalnim uslovima (adsorpcija) i prikazani su jednačinom 3.

Prosečna količina adsorbovana na površini čestica, q , može se naći primenom odgovarajuće izotermne jednačine adsorpcije, a zatim, usrednjenjem adsorbovane količine u datoj tački čestice preko zapremine čestice, kao što je prikazano u jednačini

44 (Tabela 2.10). Ravnotežna adsorbovana količina je $q_e = q(t \rightarrow \infty)$. Model koji je gore opisan, kao i njegovi analozi koji se odnose na čestice različite geometrije, zajedno nazivaju se "intračestični difuzioni model" (eng. *Intraparticle Diffusion*, dalje u tekstu IPD).

Pod idealizovanim pretpostavkama (sve čestice su identične dimenzije, koncentracija sorbata u rastvoru je konstantna i Henrijeva jednačina se primenjuje za posmatrani sistem), jednačina 41 se može rešiti analitički. Izoterma kinetičke adsorpcije može se izraziti korišćenjem jednačine 45, u kojoj se konstanta D_a naziva efektivnim (očiglednim) intračestičnim koeficijentom difuzije i izražava se jednačinom 46:

$$D_a = \frac{D}{l(1 + \rho K_H / \varepsilon p)} \quad (46)$$

gde K_H predstavlja Henrijevu konstantu..

Čestice sorbenta mogu biti ravnog oblika. Ova vrsta geometrije može biti posebno zanimljiva kada se uzmu u obzir neki sistemi za biosorpciju [265,266]. U slučaju ravnih čestica, koristi se jednačina 47 (Tabela 2.10), u kojoj je x proizvoljna koordinata od centralne linije čestice, u gušćem smeru. Granični (jednačina 48) i početni (jednačina 49) uslovi za proces adsorpcije su analogni onima koji su uvedeni za sferne čestice. Problem koji se ovde razmatra je simetričan oko centralne ravni čestice; te je najpogodnije postaviti površine na $x = \pm l$. Tako je debljina čestice jednaka $2l$. Prosečna adsorbovana količina može se izračunati iz odnosa predstavljenog jednačinom 50. Pod uslovima sličnim onima koji su navedeni za slučaj sfernih čestica jednačina 7 može se rešiti analitički kako bi se dobila jednačina 51, pri čemu se očigledni difuzioni koeficijent D_a izražava jednačinom 46. Obe jednačine 45 i 51 razvijene su pod pretpostavkom da je brzina difuzije znatno sporija od brzine direktnog transfera adsorbata iz mase u adsorbovanu fazu (brzina površinske reakcije). Pošto se pretpostavlja da postoji lokalna ravnoteža, prihvaćena ravnotežna izotermna jednačina može se koristiti za izračunavanje $q(x, t)$ ili $q(r, t)$ vrednosti.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Asimetrične porozne membrane na bazi polimera vrlo su efikasne pri uklanjanju jona teških metala iz vode. Sa druge strane, neporozne membrane su pokazale izuzetan potencijal pri korišćenju za separaciju gasova. Iako se isti polimeri mogu koristiti za dobijanje poroznih i neporoznih membrana, različiti mehanizmi separacije i oblasti primene zahtevaju procesiranje polimernih membrana baziranih na različitim materijalima. Nanokompozitne membrane na bazi etilceluloze koriste se u procesima pod visokim pritiskom, tako da zahtevaju veću izdržljivost od membrana na bazi hidrogelova, koje se upotrebljavaju za uklanjanje jona teških metala iz vode. U ovom odeljku će biti predstavljeni polazni materijali korišćeni tokom procesiranja polimernih membrana na bazi hidrogelova, kao i nanokompozitnih magnetnih membrana na bazi etilceluloze, koji su predmet istraživanja ove doktorske disertacije. Biće opisan postupak pripreme rastvora polimera, dispergovanja nanočestica i priprema tankih filmova, kao i postupak dobijanja hidrogelova kombinovanjem različitih poznatih metoda. Takođe, biće dat uvid u optimizaciju procesnih parametara za dobijanje poroznih i neporoznih membrana, sa ciljem postizanja veće efikasnosti uklanjanja jona teških metala iz vode, kao i separacije gasova iz smeše, metode i uslovi karakterizacije polaznih materijala i dobijenih poroznih i neporoznih membrana na bazi polimera.

3.1 Polazni materijali

Rastvarači:

N-Metil-2-pirolidon (NMP), je proizvod firme Sigma-Aldrich, Nemačka. NMP (čistoće > 99%) je korišćen za rasvaranje polietersulfona (PES) kao i za umešavanje monomera, umreživača i fotoinicijatora.

Toluen (toluol – $C_6H_5CH_3$), je proizvod firme Sigma-Aldrich, Nemačka. Uobičajeno korišćeni rastvarači etilceluloze su aromati i alkoholi. Aromatici su benzen, toluen, etilbenzen i ksilen, odgovarajući procenat: 60% -80%. Alkoholi su metanol i etanol itd. Pogodne koncentracije: 20-40%.

Etanol (EtOH – C_2H_6O), je proizvod firme Zorka-Šabac, Srbija (96%). Etanol je korišćen kao dodatak toluenu.

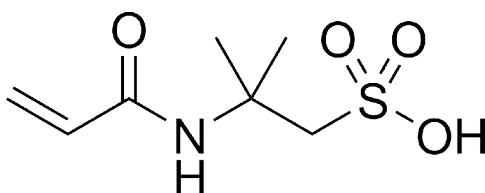
3.1.1 Reaktanti

Za sinteze ispitivanih membrana sa hidrogelom korišćeni su sledeći reaktanti, u obliku dobijenom od proizvođača, bez daljeg prečišćavanja:

2-Akrilamido-2-metilpropan sulfonska kiselina

2-akrilamido-2-metilpropan sulfonska kiselina (AMPS) je akrilni monomer reaktivne, hidrofilne, sulfonske kiseline koji se koristi za promenu hemijskih osobina širokog spektra anjonskih polimera. Danas postoji više od hiljade патената i publikacija koje uključuju korišćenje AMPSa u mnogim oblastima, uključujući tretman vode, hidrogelove za medicinske primene, proizvode za ličnu zaštitu, premaze emulzije, adhezive itd.

- molarna masa: 207,24 g mol⁻¹;
- molekulska formula: C₇H₁₃NO₄S;
- temperatura topljenja: 195 °C;
- gustina: 1,1 g cm⁻³;
- čistoća: ≥ 99%.

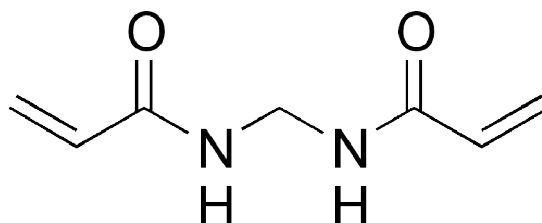


Slika 3.1 – Strukturna formula AMPS-a

N,N'-Metilenbisakrilamid

N,N'-metilenbisakrilamid (MBAA), firme Sigma-Aldrich, korišćen je kao umreživač u sintezama. Bisakrilamid se polimerizuje sa akrilamidom i sposoban je za stvaranje unakrsnih veza između poliakrilamidnih lanaca, čime se stvara mreža poliakrilamida umesto nepovezanih linearnih lanaca poliakrilamida. Ima sledeće karakteristike:

- molarna masa: 154,17 g mol⁻¹;
- molekulska formula: C₇H₁₀N₂O₂
- temperatura topljenja: 223,9 °C;

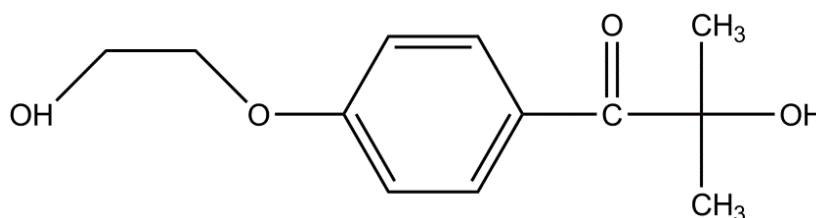


Slika 3.2 – Strukturna formula MBAA

2-hidroksi-1- [4- (2-hidroksietoksi) fenil] -2-metil-1-propanon (IRGACURE® 2595)

IRGACURE 2595, firme Ciba SC, je visoko efikasan fotoinicijator za UV zračenje koji se sastoji od nezasićenih monomera i prepolimera. Zbog svoje dokazane niske ćelijske toksičnosti, ovaj fotoinicijator se također može koristiti u fotopolimerizaciji polimera i kopolimera namenjenih za primene u biomedicini i inženjerstvu tkiva, a ne samo u konvencionalnim farmaceutski prihvatljivim rastvaračima.

- molarna masa: 224,3 g mol⁻¹
- molekulska formula: C₁₂H₁₆O₄
- temperatura topljenja: 86,5-89,5 °C
- čistoća: ≥ 98%.

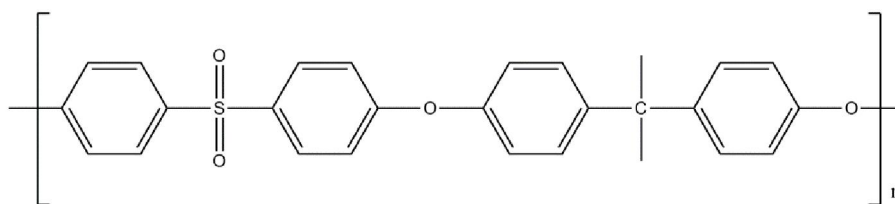


Slika 3.3 – Strukturna formula fotoinicijatora

Polisulfon (PES)

Polisulfon (polietarsulfon – PES) spada u polimere rastvorljive u NMP, pa se može koristiti za izlivanje filmova iz rastvora. U ovoj doktorskoj disertaciji korišćen je za mehaničko ojačavanje slabih hidrogelova, koji pokazuju visok kapacitet adsorpcije.

- gustina: 1,24 g cm⁻³
- temperatura samopaljenja: 555 °C

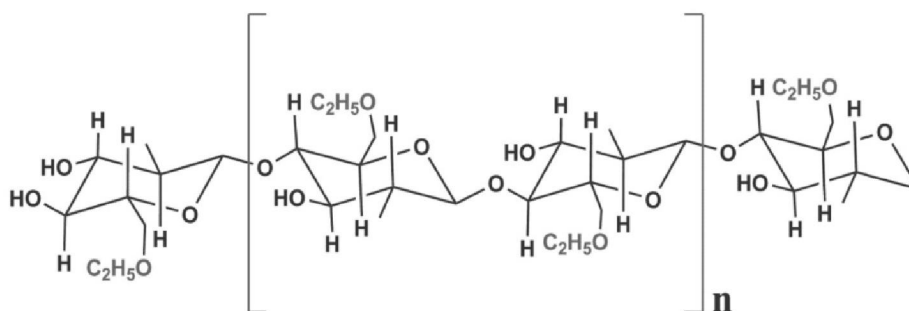


Slika 3.4 – Strukturna formula polisulfona

Etilceluloza (EC)

Etilceluloza spada u polimere dobrih fizičkih svojstava, te je korišćena kao matrica za pripremu nanokompozitnih magnetnih membrana.

- gustina: 1,14 g cm⁻³;
- temperatura ostakljivanja: ~155 °C



Slika 3.5 – Strukturna formula etilceluloze

Magnetne nanočestice

Magnetni prahovi korišćeni su za ojačanje matrice pri procesiranju nanokompozita za separaciju gasova. Magnetisanjem membrana omogućava se separacija gasne smeše na osnovu razlike u magnetnim svojstvima komponenata.

Barijum heksa-ferit

- molarna masa: 1111,44 g mol⁻¹;
- molekulska formula: BaFe₁₂O₁₉;
- temperatura topljenja: 1316 °C;
- gustina: 5,28 g cm⁻³;
- čistoća: ≥ 97%.
- veličina čestica: < 100 nm

Stroncijum heksa-ferit

- molarna masa: 1061,75 g mol⁻¹;
- molekulska formula: SrFe₁₂O₁₉;
- temperatura topljenja: > 450 °C;
- gustina: 5,18 g cm⁻³;
- čistoća: 99,8%.
- veličina čestica: < 100 nm

3.2 Priprema membrana za uklanjanje jona teških metala

Za pripremu PES membrana ispunjenih hidrogelom, tradicionalni postupak inverzije tečne faze modifikovan je inkorporiranjem AMPS i umreživača, MBAA u rastvor za izlivanje polimera. Izvršena je njihova kopolimerizacija pre izlivanja i finalnog postupka očvršćavanja. Rastvor 30 mas% PES u NMP pripremljen je mešanjem na 80 °C preko noći. Priprema je izvršena rastvaranjem svežih količina AMPS, MBAA i PI u NMP u zatamnjanim staklenim bočicama hlađenim ledom i zaštićenim od ambijentalnog svetla. Svaki rastvor za dobijanje membrana pripremljen je mešanjem određene količine PES sa rastvorom foto-polimerizujućih komponenata neposredno pre

izlivanja. Rastvori su bili transparentni, potvrđujući potpunu mešljivost komponenata. Masa svake komponente preračunate po 1 g PES, prikazana je u Tabeli 3.1. Koncentracija PES u rastvorima pripremljenim za izlivanje membrana izražena je kao procenat mase polimera na 100 g ukupnog rastvora.

Tabela 3.1 – Masa komponenata po 1 g PES u reakcionoj smeši

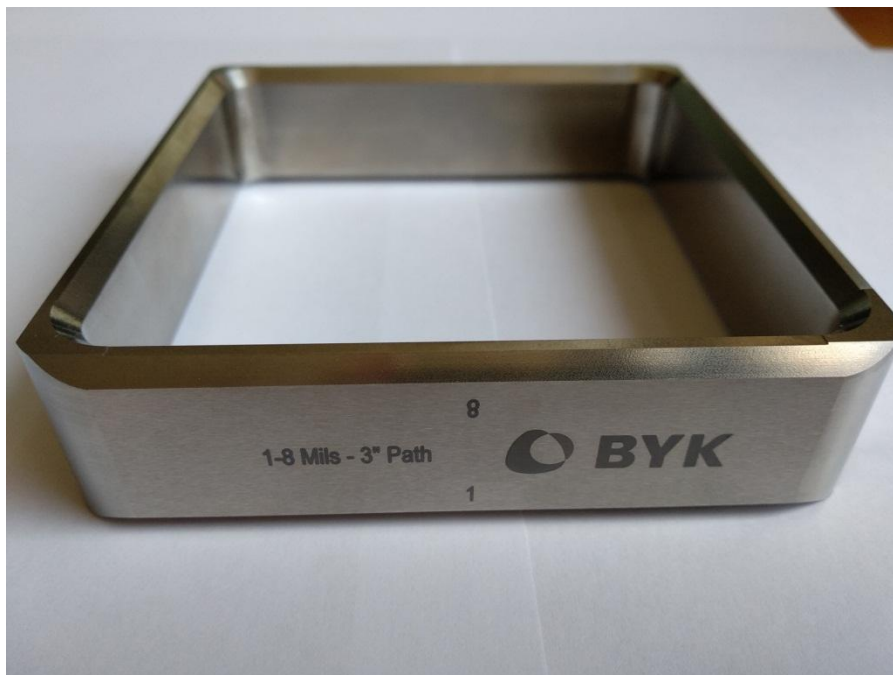
Uzorak	AMPS, g	MBAA, g	Irgacure 2959, g
MSH1	0,61	0,05	0,007
MSH2	0,62	0,08	0,007
MSH3	1,09	0,13	0,013
MSH4	0,76	0,09	0,007

Koncentracija AMPS izražena je kao količina (mmol) po masi (g) finalne suve membrane u teorijskoj konverziji od 100% reaktanta. Koncentracija sredstva za umrežavanje predstavljena je u mol% na osnovu koncentracije AMPS. Sastav svih membrana predstavljen je u Tabeli 3.2.

Tabela 3.2 – Krajnji sastav procesiranih membrana

Uzorak	PES, mas%	AMPS, mmol/g	MBAA, mol%
MSH1	13,2	1,76	12
MSH2	13,2	2,24	18
MSH3	15,0	2,40	15
MSH4	17,0	2,00	15

Pripremljeni rastvori su nanošeni na staklenu ploču korišćenjem aplikatora filma prikazanim na Slici 3.6. Aplikator je širine 7,62 cm sa razmakom od 200 μm (BIK-Gardner). Rastvori su izlivan uz ivicu aplikatora koji se potom povlači po staklenoj površini, formirajući tanak film membrane. Uzorci membrana su potom stavljeni u kućište ispunjeno azotom i izloženi UV zračenju kroz prozirni poliestarski film na vrhu kućišta. Izlaganje UV zracima je trajalo 3 minuta. Doza izloženosti, uglavnom u UVA oblasti, iznosila je 1,5 J/cm^2 , merena korišćenjem YK-35UV merača. UV zraci su inicirali polimerizaciju i umrežavanje AMPS, sa ciljem formiranja gela u nastalom tankom filmu.



Slika 3.6 – Aplikator filmova membrana

Nakon umrežavanja korišćenjem UV zraka, filmovi su potopljeni u vodeno kupatilo da bi se formirale membrane. Najmanje 10 minuta su ostavljeni u vodenom kupatilu da bi proces faznog odvajanja i očvršćavanja bio završen. Uzorci membrana su po završetku procesa ekstrahovani iz destilovane vode.

3.3 Priprema membrana sa separaciju gasova

Tanki filmovi od čiste etilceluloze (EC) i EC sa magnetnim $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanočesticama pripremljeni su metodom izivanja polimernog rastvora. EC je rastvorena u smeši rastvarača etanol/toluen, čiji je odnos bio u razmeri 40:60. Rastvor je izliven u Petrijevu posudu i ostavljen na sobnoj temperaturi tokom 24 h, radi postizanja ravnomerne debljine i sprečavanja nastajanja mehurova. Formirane membrane su potom izvadene korišćenjem destilovane vode i prebačene u sušnicu na $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 24 h, radi efikasnog otparavanja zaostale smeše rastvarača. Slično postupku za dobijanje filmova čiste EC, magnetne nanokompozitne membrane su dobijene izlivanjem 3 mas% rastvora etilceluloze sa dispergovanim nanoprahom $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($<100\text{ nm}$) u Petrijevu posudu, a

zatim su sušene 24 h na sobnoj temperaturi, a potom 24 h na 40 °C u sušnici. Napravljene su nanokompozitne membrane sa 10, 15, 20, 25, 30, 35 i 40 mas.% udela barijum feritnog nanopraha u suvoj polimernoj membrani. Debljina filmova EC kretala se u opsegu od 77 do 100 μm, dok su filmovi obogaćeni nanočesticama imali debljinu u opsegu od 82 do 112 μm, u zavisnosti od koncentracije BaFe₁₂O₁₉.

3.4 Metode karakterizacije polaznih komponenata i dobijenih membrana na bazi polimera

3.4.1 Sadržaj vode

Sadržaj vode (SV) u membranama ispunjenim hidrogelom određen je preko mase uzorka vlažne membrane, m_v , nakon što je površina membrane blago osušena papirnim ubrusima, i mase koja je ostala posle sušenja uzorka membrane u sušnici na 100 °C tokom 2 h, m_s , korišćenjem sledeće jednačine:

$$SV = \frac{m_v - m_d}{2 \times m_v} \times 100$$

3.4.2 Stepen bubrenja

Stepen bubrenja (SD), definisan kao razlika između mase nabubrele membrane sa hidrogelom u vremenu t (m_t) i mase suve membrane (m_0), podeljena masom suvog uzorka (m_0), je određen na konstantnoj temperaturi i računa se pomoću jednačine (1):

$$SD = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

3.4.3 Kapacitet razmene jona

Kapacitet razmene jona (eng. ion exchange capacity, IEC) membrana ispunjenih hidrogelom određen je titracijom. Uzorak vlažne membrane mase oko 0,4 g, isečen je na male komade, uronjen u 10 ml 0,1 M HCl i umešavan 30 min. Nakon temeljnog

ispiranja dejonizovanom vodom sve dok provodljivosti nije smanjena na 1-2 mS/cm. Dodato je 40 ml 0,01 M rastvora NaOH i suspenzija je mešana 1h, sa ciljem prevođenja sulfonskih grupa iz kiselog u oblik natrijumove soli. Membranski komadi su sušeni u pećnici na 100 °C tokom 2 h, da bi se utvrdila masa suve membrane, m_d . Alikvoti (10 ml) potrošenog rastvora NaOH titrirani su sa 0,01 M HCl sa dodatih nekoliko kapljica rastvora fenolftaleina. Rastvor fenolftaleina pripremljen je rastvaranjem 0.5 g fenolftaleina u 50 ml etanola i zatim razblažen sa 50 ml destilovane vode. IEC po jedinici mase suve membrane izračunava se iz jednačine:

$$IEC\left(\frac{mmol}{b}\right) = \frac{0.4\left(1 - \frac{V_2}{V_1}\right)}{m_d}$$

gde je V_1 zapremina rastvora HCl potrošenog na titraciju 10 ml rastvora NaOH koncentracije 0,01 M, a V_2 predstavlja zapreminu rastvora HCl potrošenog na titraciju rastvora NaOH koji je bio u kontaktu sa uzorkom membrane.

3.4.4 Ispitivanje morfologije membrana

Morfologija membrana na bazi hidrogelova, kao i nanokompozitnih membrana ispitivana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (Field Emission Scanning Electron Microscope - FESEM, TESCAN MIRA 3). Za potrebe analize, površina uzoraka naprskana je zlatom. Softverska analiza slika izvršena je u programu *Image-Pro Plus*.

3.4.5 Identifikacija sastava membrana

Za identifikaciju ključnih veza u početnim komponentama, kontrolnim uzorcima i sintetisanim membranama korišćena je infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (Fourier transform infrared- FTIR) (Hartmann & Braun, MB-series) kao i Thermo Scientific Nicolet 6700 koji omogućuje ATR merenja. Sprašeni uzorci su pomešani sa kalijum bromidom (KBr, Sigma-Aldrich, Nemačka) u odnosu 1:100, a potom komprimovani sa ciljem dobijanja KBr pločice potrebne za snimanje spektara Bomem MB 100 FTIR spektrofotometrom. Obrada i dalja analiza spektara izvedena je u softverskim paketima WinBomem i Origin Lab 9.0. Infracrveni spektri uzoraka

predstavljani su u apsorpcionom i transmissionom obliku, a snimani su u opsegu talasnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} , sa rezolucijom od 4 cm^{-1} .

3.4.6 Rendegentsko-difraktometrijska analiza (XRD)

Za identifikaciju kristala magnetnih nanočestica u polimeru, korišćena je rendegentsko-difraktometrijska analiza (XRD), koja je rađena na Ultima IV Rigaku (Rigaku Corporation 3-9-12, Matsubaracho, Akishimashi, Tokyo 196-8666, Japan) difraktometar, opremljen sa bakarnom katodom $\text{K } \alpha_{1,2}$ izvora zračenja (generatora napona od 40.0 kV i generatora struje od 40.0 mA). Ispitivani uzorci su snimani u rasponu od 5 do 80° 2 θ , sa korakom skeniranja od 0.02° pri brzini skeniranja od 2° min^{-1} .

3.4.7 Koncentracija metala u rastvorima

Koncentracija metala u rastvorima određena je korišćenjem atomske apsorpcione spektroskopije (eng. Flame Absorption Atomic Spectroscopy, FAAS) na uređaju AAAnalyst 300 PerkinElmer.

3.4.8 Kinetika sorpcije jona teških metala (Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cd^{2+})

Pripremljeni su rastvori (Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cd^{2+}) ukupne zapremine 500 ml i koncentracije 1,5 mol/dm^{-3} sračunato na metal. Membrana je isečena u obliku kruga i ubacivane u 20ml 0,01M HCl uz mešanje u trajanju od 10 minuta. Potom je isprana u destilovanoj i dejonizovanoj vodi dok provodljivost nije pala na oko 0-1 $\mu\text{S/cm}$. Iz rastvora metala je izvađeno 0,5 ml, što predstavlja početnu vrednost. U menzuri je izmereno 50 ml rastvora metala, membrana je stavljena u ćeliju (Millipore 8050 - Slika 3.7) koja je prikazana na slici 3.6, vodeći računa koja će strana membrane biti u kontaktu sa rastvorom, ćelija je zatim pričvršćena klemom i napunjena sa 50 ml rastvora metala. U tom trenutku je uključena štoperica, kao i mešalica na oko 700 rpm. U vremenskom intervalu (3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 i 30 min) vađeno je po 0,5ml uzorka automatskom pipetom i prebašeno u tamne bočice koje su dopunjene sa 9,5 ml 0,5M rastvora azotne kiseline. Membrana je nakon toga sušena 2h na 100°C i izmerena je njena masa. Za svaki metal vršeno je po 6 merenja, tri puta je strana bogata hidrogelom bila direktno u kontaktu sa rastvorom, a tri puta strana bogata PES.



Slika 3.7 – Izgled ćelije Millipore 8050

3.4.9 Ravnotežna adsorpcija jona teških metala (Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cd^{2+}) i pH vrednosti rastvora

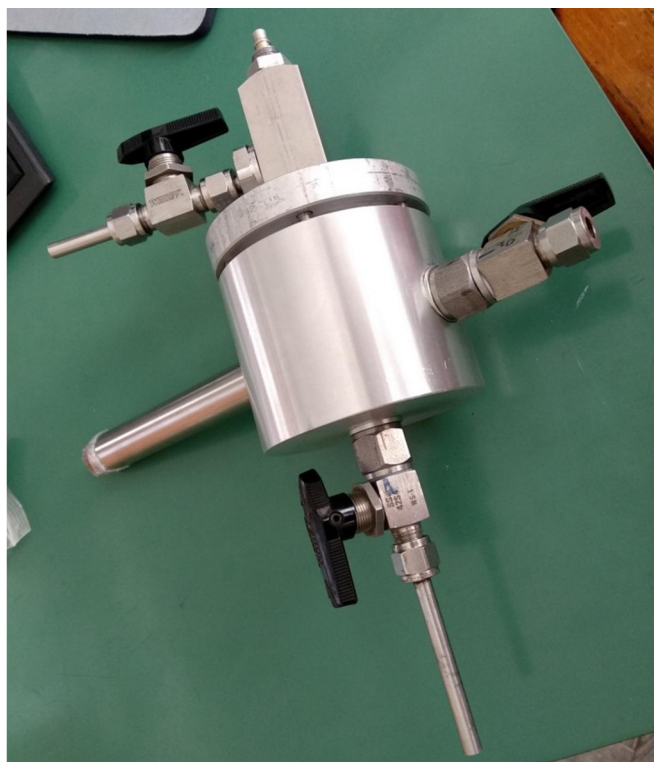
Napravljeni su rastvori teških metala, početne koncentracije 10 mmol/dm^3 (u odnosu na čist metal). Određena količina rastvora je razblažena dejonizovanom vodom kako bi se dobila tražena koncentracija metala. Masa vlažne membrane je određena proporcionalno početnoj koncentraciji metala kako bi se smanjila eksperimentalna greška. Odgovarajući uzorak membrane je iseckan, izmerena je masa, ubačena u 20 ml 0,01M HCl i ostavljena 10 min da se meša, zatim je isprana 2-3 puta, prvo destilovanom vodom, a potom dejonizovanom vodom, dok provodljivost nije opala na $0-1 \mu\text{S/cm}$. Komadići membrane su stavljeni u čašu napunjenu rastvorom zapremine 100 ml i mešani su korišćenjem magnetne mešalice dok je praćena pH vrednost u funkciji vremena. Na početku i posle 120 min automatskom pipetom vađena je određena zapremina rastvora, odlagana u bočice i razblažena sa 0,5M HNO_3 . Svaki eksperiment sa određenom koncentracijom metala ponavljan je 3 puta. Posle razblaženja, svi rastvori je trebalo da imaju koncentracije teških metala u rasponu 1-3 mg/l. Koncentracije jona teških metala u određenoj masi vlažne membrane za različit stepen razblaženja prikazane su u tabeli 3.3.

Tabela 3.3 – Krajnje koncentracije jona teških metala

Koncentracija metala, mmol/l	0,1	0,25	0,5	1	2,5	5	10
Masa vlažne membrane, g	0,04	0,1	0,2	0,4	1,0	2,0	4,0
Stepen razblaženja	2	5	10	20	50	100	200

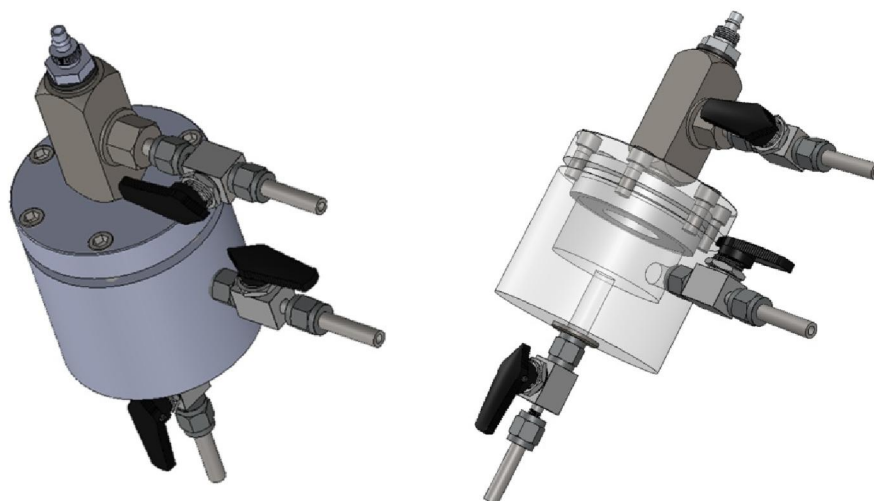
3.4.10 Separacija gasova

Difuziona komora prikazana na slici 3.8 korišćena je za merenje propustljivosti (permeabilnost) azota i smeše azot/kiseonik. Komora je projektovana i napravljena na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, u Centru za mikroelektronske tehnologije, Univerziteta u Beogradu.



Slika 3.8 – Difuziona komora

Trodimenzioni modeli napravljeni u programu *Solid Works*, korišćeni pri projektovanju uređaja, prikazani su na slici 3.9.

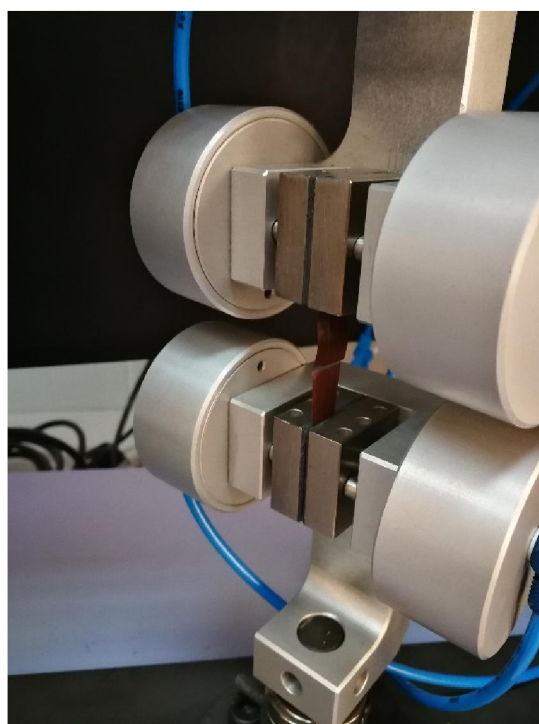


Slika 3.9 – 3D modeli projektovane difuzione komore

U komoru je uveden gas pod pritiskom, koji je održavan konstantnim pri svakom merenju. Pritisak ulaznog gasa kretao se u opsegu od 2 bar do 9 bar. Promena izlaznog pritiska praćena je na uređaju povezanim sa računarom. Zapremina difuzione komore iznosila je 60 cm^3 , dok je površina ispitivanih membrana iznosila $7,07 \text{ cm}^2$. Sva merenja su izvedena na sobnoj temperaturi. Smeša korišćena za ispitivanje permeabilnosti sastojala se od azota i kiseonika u procentualnom odnosu 95:5. Na osnovu izmerenih promena vrednosti izlaznih pritiska sa vremenom, izračunate su permeabilnosti za smešu gasova $P(\text{O}_2/\text{N}_2)$, kao i za čist azot, $P(\text{N}_2)$.

3.4.11 Ispitivanje mehaničkih svojstava polimernih membrana zatezanjem

Ispitivanje mehaničkih svojstava polimernih membrana izvedena su na AG-X plus Universal Testing Machine (Shimadzu, Japan) instrumentu, na sobnoj temperaturi. Pri testiranju su korišćeni uzorci različitih oblika, mehanička svojstva su ispitivana na pravougaonim filmovima dimenzija $60 \times 10 \times 0,1 \text{ mm}$, pri brzini kretanja mosta od 2 mm min^{-1} , i podešenim rasponom dužine istezanja od 50 mm. Vrednosti mehaničkih svojstava dobijenih iz zavisnosti napon-deformacija prikazane su kao prosečne vrednosti tri merenja istog uzorka. Uređaj detektuje i preračunava vrednosti napona, deformacije i modula elastičnosti. Slika 3.10 prikazuje membrane na uređaju za kidanje zatezanjem.



Slika 3.10 – Uzorci membrana nakon kidanja zatezanjem

3.4.12 Mikroskopija atomskih sila (AFM analiza)

Mikroskopija atomskih sila (AFM) izvedena je na AutoProbe CP-Research SPM (TM Microscopes-Veeco) uređaju koji sadrži Veeco Phosphorous (n) – senzorsku sondu, model MPP-31123-10, sa Al-reflektivnim premazom i simetričnim vrhom. Merenja su izvršena u normalnim uslovima korišćenjem beskontaktnog AFM režima pri veličini skeniranja od $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ do $80 \times 80 \mu\text{m}^2$, sa rezolucijom 256×256 tačaka po slici. AFM mikroskopija je rađena na gornjoj i donjoj membranskoj površi. Srednje vrednosti hrapavosti (Ra) izračunate su primenom softverskog paketa Veeco SPMLab NT Ver.6.0.2 na 2d slikama ($0.8 \times 0.8 \mu\text{m}^2$).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom odeljku će biti predstavljeni rezultati i diskusija dobijenih rezultata koji su podeljeni u dva poglavlja. Prvo poglavlje će obuhvatiti rezultate eksperimenata vezanih za sintezu i karakterizaciju ultrafiltracionih membrana na bazi polietarsulfona (PES) i (2-akrilamido-2-metilpropan) sulfonske kiseline (AMPS), korišćenjem novog postupka dobijanja membrana, koji se sastoji u kombinaciji fotopolimerizacije i fazne inverzije – taloženja potapanjem. U drugom poglavlju će biti predstavljene nanokompozitne membrane za separaciju gasova na bazi etilceluloze, gde su kao ojačanje korišćeni nanoprahovi barijum ferita i stroncijum ferita.

4.1. Membrane na bazi hidrogelova

Slika 4.1 prikazuje ultrafiltracionu membranu na bazi polietarsulfona (PES) i (2-akrilamido-2-metilpropan) sulfonske kiseline (AMPS). Membrana je dobijena kombinovanjem postupaka fotopolimerizacije i fazne inverzije – taloženja potapanjem.



Slika 4.1 – Membrana na bazi hidrogela u suvom (levo) i vlažnom (desno) stanju

Kao što se može primetiti, membrana je bila tanka i konzistentna, sa mogućnošću oblikovanja po želji.

4.1.1 Metodologija površinskog odziva

Pre istraživanja performansi membrana podržanih hidrogelom za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora, sprovodi se eksperiment za izbor sastava monomera u hidrogelu sa dovoljnim stepenom bubrenja (sadržaj vode) i visokim jonoizmenjivačkim kapacitetom (eng. *ion exchange capacity*, dalje u tekstu IEC). Visok stepen bubrenja je potreban da bi se povećala molekulska pokretljivost unutar hidrogela, čime funkcionalne grupe postaju pristupačnije za vezivanje jona teških metala. Visoki jonoizmenjivački kapacitet neophodan je za vezivanje katjona teških metala kroz elektrostatičku interakciju sa negativno naelektrisanim sulfonskim grupama prisutnim u hidrogelu.

4.1.1.1 Centralni kombinovani dizajn

Kao što se može videti u Tabeli 4.1, centralni kombinovani dizajn (eng. *Central Composite Design*, dalje u tekstu CCD) formiran je na osnovu dizajna eksperimenata korišćenjem metodologije površinskog odziva (eng. *Response Surface Methodology*, dalje u tekstu RSM) sa 3 faktora i 6 centralnih tačaka, u cilju ispitivanja efekata inicijalnog sastava rastvora na maseni stepen bubrenja (sadržaj vode) i jonoizmenjivački kapacitet. Početna koncentracija polietarsulfona (PES) izražena je u masenim procentima. Koncentracija 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonske kiseline (AMPS) izražena je u mmol/g suve membrane. Početna koncentracija N, N-metilenebisakrilamida (MBAA), koji se koristi kao umreživač, izražena je u mol % na osnovu koncentracije monomera. Koncentracija fotoinicijatora (PI) iznosi 1 % u odnosu na ukupnu masu monomera i umreživača. Kao rastvarač je korišćen N-metil-2-pirolidon (NMP).

Tabela 4.1 – Podaci za CCD

	- α	0	α
PES koncentracija (mas%)	12	15	18
AMPS koncentracija (mmol/g)	1,6	2,0	2,4
MBAA koncentracija (mol %)	10	15	20

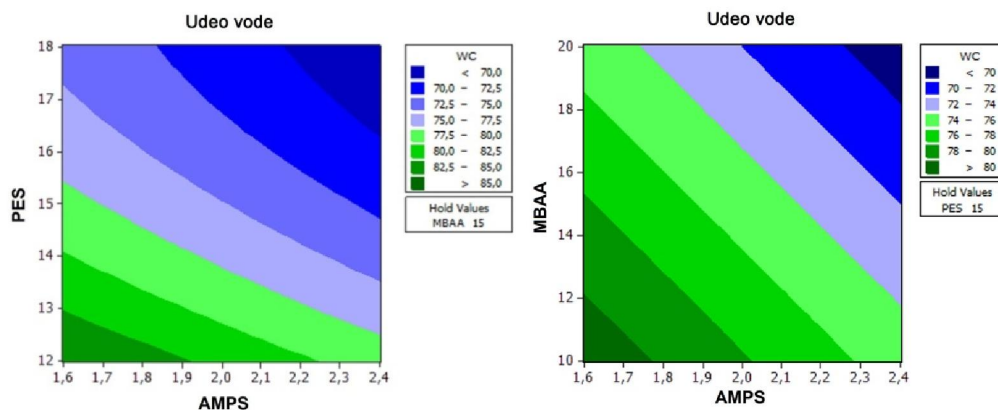
Izmerene zavisne promenjive predstavljaju sadržaj vode i jonoizmenjivački kapacitet membrane. Kao što je prikazano u Tabeli 4.2, samo linearni uslovi su bili statistički značajni na 0,05 nivou (p vrednost). Rezultati pokazuju da je sadržaj vode zavisan od koncentracije sve tri komponente, dok su u slučaju jonoizmenjivačkog kapaciteta samo koncentracije PES i AMPS bile statistički značajne. Vrednosti prilagođene R^2 pokazuju da se statistički model bolje poklapa sa eksperimentalnim podacima za sadržaj vode nego za IEC.

Tabela 4.2 – RSM statistička analiza

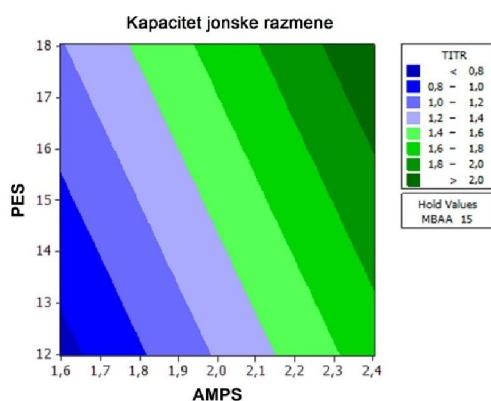
	Sadržaj vode	IEC
P-vrednost		
PES koncentracija (mas %)	0,032	0,003
AMPS koncentracija (mmol/g)	0,000	0,000
MBAA koncentracija (mol %)	0,000	0,370
R^2_{adj} (%)	90,08	77,85

Slika 4.2 prikazuje konturni dijagram sadržaja vode u funkciji od koncentracija AMPS i PES (levo), kao i AMPS i MBAA (desno). Dijagrami su dobijeni korišćenjem podataka dobijenih postupcima opisanim u Eksperimentalnom delu (poglavljja 3.4.1, 3.4.2 i 3.4.3). Podaci su obrađeni u programu *Minitab 16.2.3*, korišćenjem CCD. Odabrano je predstavljanje rezultata preko konturnih grafika jer se oni obično koriste za grafičko tumačenje rezultata eksperimentalnih statističkih podataka. Svaka kriva na ovim konturama odgovara konstantnoj vrednosti sadržaja vode, tako da se mogu odrediti efekti svake nezavisne promenljive na sadržaj vode posmatranjem promena boje u pravcu X ili Y ose. Konturni dijagrami za sadržaj vode kao funkcija koncentracija PES, AMPS i MBAA prikazanih na Slici 4.2, kao i procenjeni regresioni koeficijenti prikazani u Tabeli 4.2, ukazuju na to da povećanje koncentracije bilo koje komponente početnog rastvora smanjuje sadržaj vode u membrani. Efekti povećane PES ili MBAA koncentracije su očekivani, jer obe komponente grade mrežu, kućište od staklastog polimera ili čvorove umrežavanja koji sprečavaju bubrenje gela. Povećanje koncentracije AMPS može dovesti do većeg bubrenja gela, a samim tim i većeg sadržaja vode, ali će takođe povećati i kopolimerizacioni prinos koji smanjuje sadržaj vode. Oblik konture za IEC kao funkcija koncentracija PES i AMPS prikazanih na Slici 4.3 i procenjenih regresionih koeficijenata (Tabela 4.2) ukazuju na to da povećanje koncentracije bilo koje od ovih komponenata dovodi do povećanja IEC. Povećana

koncentracija AMPS uvodi veću koncentraciju sulfonskih grupa koje direktno utiču na IEC membrane. Veća koncentracija PES-a povećava IEC kroz fizičko zarobljavanje molekula hidrogela u staklastom polimeru.



Slika 4.2 – Sadržaj vode u membrani kao funkcija koncentracija AMPS i PES (levo) i koncentracija AMPS i MBAA (desno)

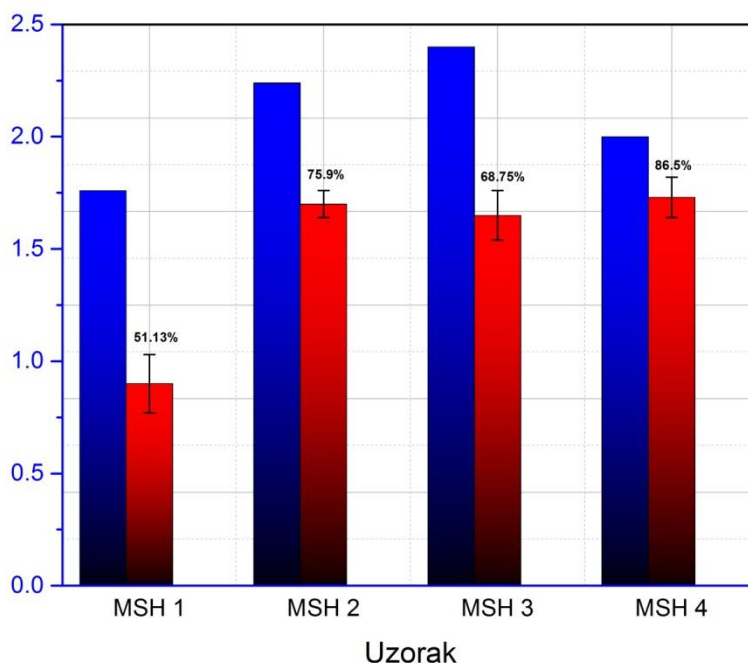


Slika 4.3 – Kapacitet membrana kao funkcija AMPS i PES koncentracija

Na osnovu rezultata projektovanog eksperimenta, izabran je najoptimalniji sastav početnog rastvora za izlivanje: 17 mas% PES, 2 mmol/g AMPS i 15 mol% MBAA. Membranski hidrogelovi napravljeni iz ovog rastvora sadržali su 72% vode i vrednost IEC od 1,6 mmol/g.

4.1.2 Efektivni prinos i stepen bubrenja

Slika 4.4 prikazuje efektivni prinos polimerizovanog AMPS i stepen bubrenja, izmeren za asimetrične membrane. Visoki prinos polimera osigurava prisustvo dovoljne količine negativno naelektrisanih sulfonskih grupa, koje su u stanju da vezuju katjone teških metala; stoga je neophodno odrediti koji sastav membrane predstavlja najpogodnijeg kandidata za dalja istraživanja. Rezultati pokazuju da je efektivna konverzija bila od 51% za MSH1, do 86% za MSH4 u odnosu na teorijski očekivani prinos na osnovu koncentracije AMPS u inicijalnom rastvoru.



Slika 4.4 – Očekivane koncentracije AMPS u rastvoru (■) efektivni prinos polimerizovanog AMPS u asimetričnoj membrani (■)

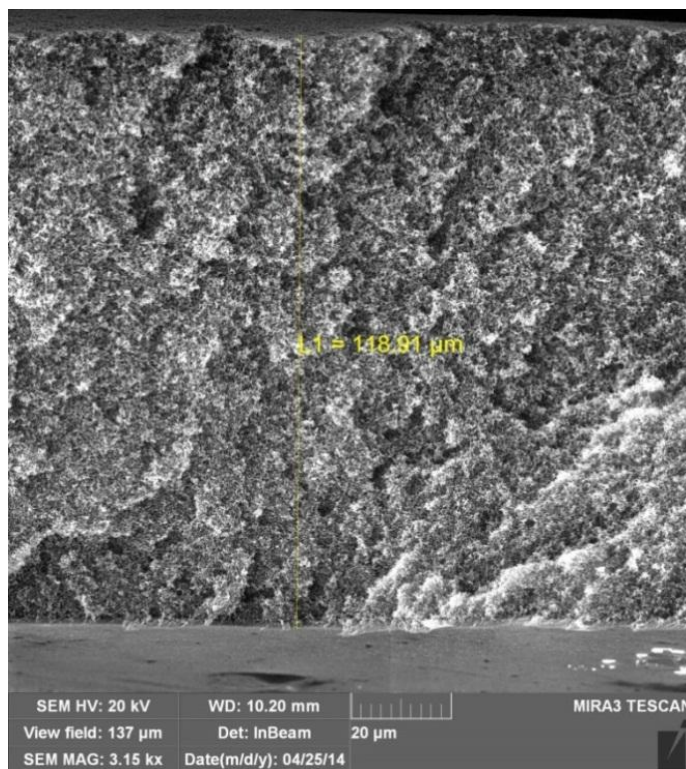
Ovo ukazuje na to da značajan deo AMPS u MSH1 nije bio zadržan u membrani, ili nije bio dostupan za titraciju. Koncentracije PES u inicijalnim rastvorima bile su između 13,2 i 17 mas%, a prinos polimerizovanog AMPS zadržanog u umreženom gelu bio je ispod 100% za sve uzorke.

Visok stepen bubrenja omogućava efikasnu pokretljivost molekula unutar membrane, obezbeđujući vezivanje jona teškog metala. Kao što se može videti na slici 4.3, najveći

stepen bubrenja pokazuje MSH1, membrana sa najnižom koncentracijom AMPS. Pretpostavlja se da veće koncentracije AMPS dovode do povećanja prinosa kopolimerizacije koja smanjuje bubrenje gela.

4.1.3 FESEM membrana na bazi hidrogelova

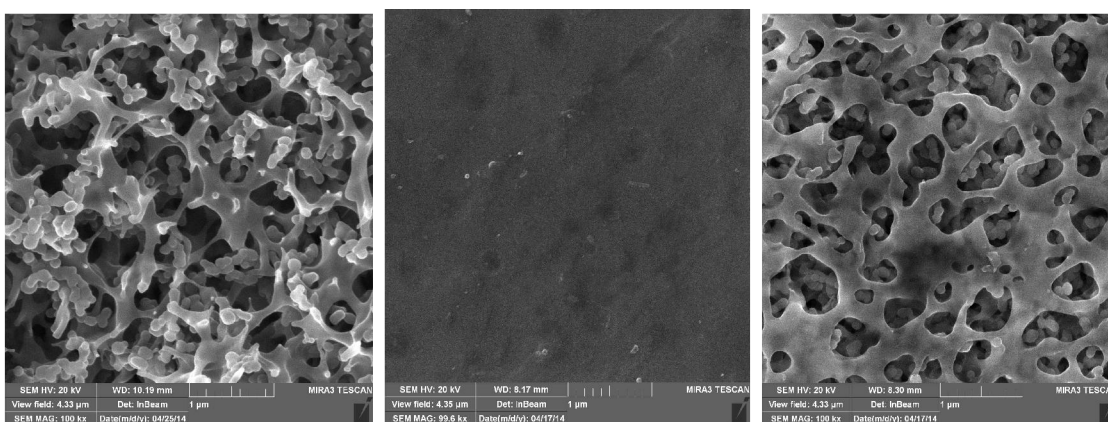
Tokom pripreme membrane primećeno je da nakon izlaganja filma UV zračenju dolazi do zamućenja, što ukazuje na to da je došlo do razdvajanja faza, izazvanog polimerizacijom i umrežavanjem. Nakon potapanja ozračenog filma u vodeno kupatilo, formirana je čvrsta membrana prožeta hidrogelom. Donja površina membrane je bila gelasta, dok je gornja površina imala čvrstoću tipičnu za termoplastične polimere. FESEM slika celokupnog poprečnog preseka membrane prikazana je na slici 4.5. Debljina suve membrane određena korišćenjem FESEM analize iznosila je 119 μm , što je manje od 70% u odnosu na prosečnu debljinu vlažnog hidrogela podržanog membranom, izračunato iz mase suve membrane, sadržaja vode i površine uzorka ($173 \pm 8 \mu\text{m}$). Smanjena debljina je očigledno rezultat skupljanja hidrogela tokom sušenja, što izaziva povlačenje mikroporozne matrice PES prema unutra.



Slika 4.5 – FESEM snimak poprečnog preseka membrane

Na dnu poprečnog preseka na slici 4.5 može se videti tanki zgusnuti sloj polimera, koji odgovara površini *kože* na vrhu membrane.

FESEM preseka pri uvećanju od 100 kx otkriva ultra finu mrežu aglomerisanih submikronskih čestica ugrađenih u mikroporoznu PES matricu (Slika 4.6 a). Prosečna veličina čestica kretala se u rasponu od 100 do 200 nm. Pri istom uvećanju od 100 kx, nije bilo moguće jasno razlikovati pore na gornjoj površini membrane, dok su pore i submikronske čestice vidljive na donjoj površini, što je u skladu sa literaturnim podacima [267, 268].

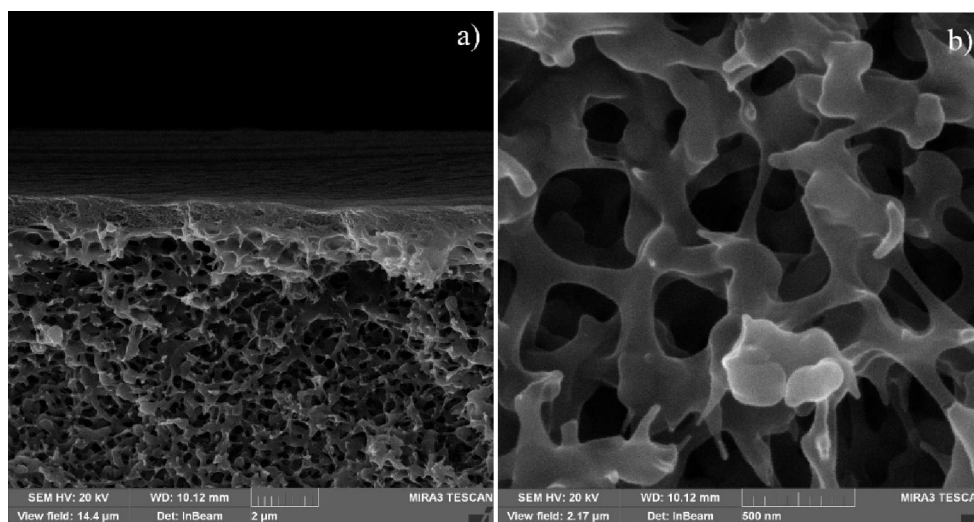


Slika 4.6 – FESEM snimak membrane pri 100k uvećanju a) poprečni presek, b) gornja površina, c) donja površina

Asimetrične strukture sa gustim slojem (*koža*) niske poroznosti na vrhu mikroporozne podloge tipične su za membrane napravljene tečnom faznom inverzijom [156]. Struktura prikazana na slikama 4.5 i 4.6 rezultat je kompleksne međusobne interakcije fenomena nastalih tokom formiranja membrane. Foto-zračenje (UV) inicira kopolimerizaciju i umrežavanje AMPS, koja dovodi do faznog razdvajanja, što na kraju rezultuje formiranjem gela. Potapanje dobijenog filma u vodeno kupatilo stvara nestabilne uslove, što dovodi do fazne separacije na hidrogelnu fazu, koja se sastoji od umreženog AMPS i hidrofobnu fazu polimera, koja okružuje hidrogel. Neuniformne prostorne raspodele polimernih mreža i gustine umrežavanja su tipične za polimerne gelove, a trebalo bi očekivati slične nehomogenosti i u UV-ozračenim filmovima [269]. Slika 4.6 nagoveštava da se pomenute nehomogenosti javljaju u vidu aglomerata

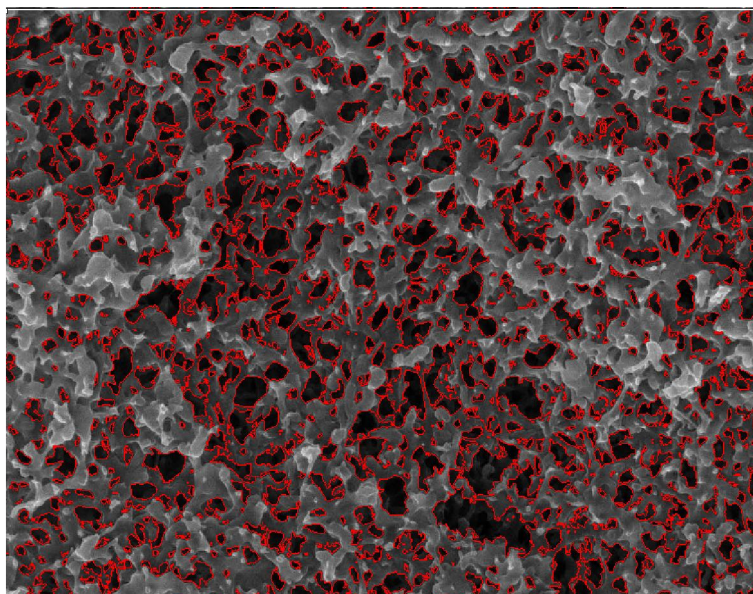
submikronskih čestica nakon sušenja membrane, nastalih umesto homogenog sloja mikroporozne matrice PES.

FESEM slike cele membrane i uveličanog poroznog dela prikazani su na slici 4.7. Kao što je napomenuto, FESEM analizom je potvrđeno da MSH ima tipičnu asimetričnu strukturu za membranu pripremljenu inverzijom tečne faze, koja sadrži gustu *kožu* na vrhu mikroporozne podrške [270]. Gornja strana MSH podržava celokupnu strukturu ovog adsorbenta, sprečavajući da se sruši tokom bubrenja i adsorpcije.



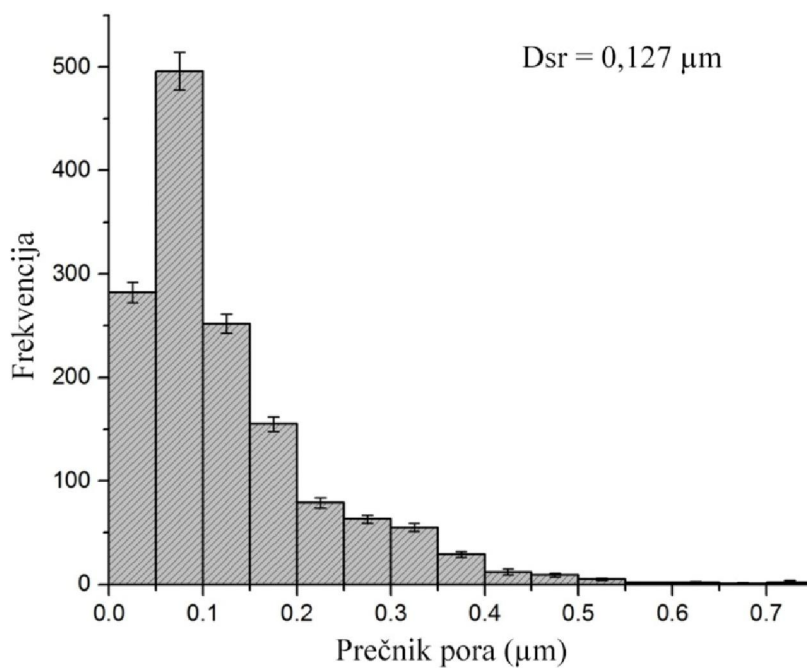
Slika 4.7 – FESEM snimak MSH4: a) poprečni presek, b) donja površina

Raspodela veličine pora MSH4 dobijena je softverskom analizom slika korišćenjem programa *Image Pro Plus*. Analiza je zasnovana na obliku i veličini elemenata koji su primećeni na slici. Program vrši analizu automatski, prepoznavanjem svetlih i tamnih područja, što odgovara porama i polimerima koji ih okružuju [271]. Slika 4.8 prikazuje obeležene svetle i tamne zone korišćene za razdvajanje pora od polimera. Slika 4.9 prikazuje raspodelu prečnika pora dobijenih na osnovu analize mikrofotografija.



Slika 4.8 – Obeležene kontrastne zone za analizu mikrografa MSH4

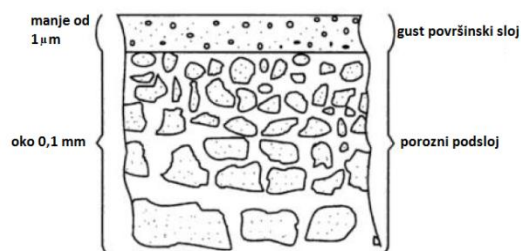
Statistička analiza bazirana na 7 FESEM mikrografa pokazala je da su prečnici pora u rasponu od 0.04 μm do oko 0.6 μm . Ovaj rezultat pokazuje da su aktivni centri membrane dostupni metalnim katjonima tokom bubrenja, što ukazuje na to da se od procesiranih membrana očekuje visok adsorpcioni potencijal.

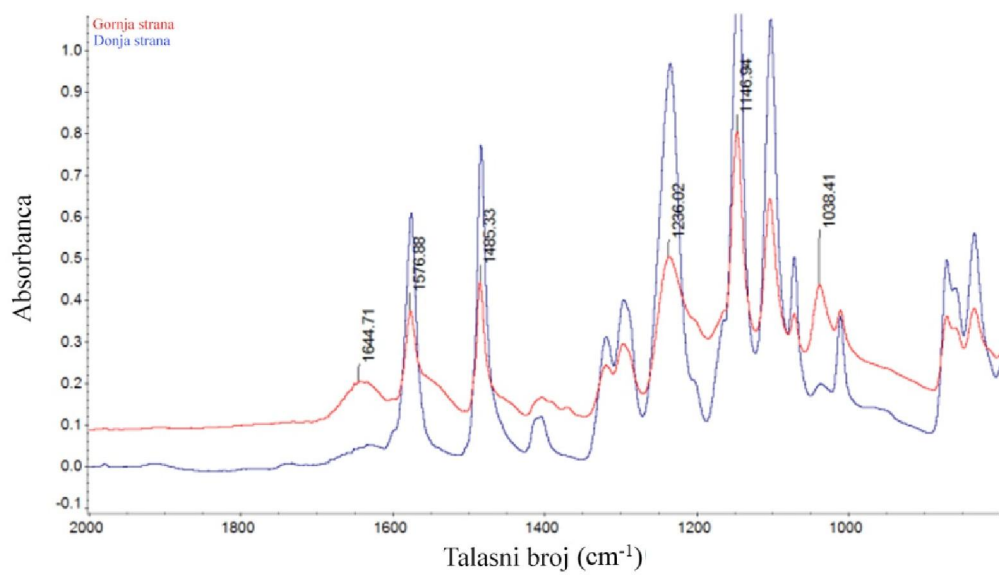
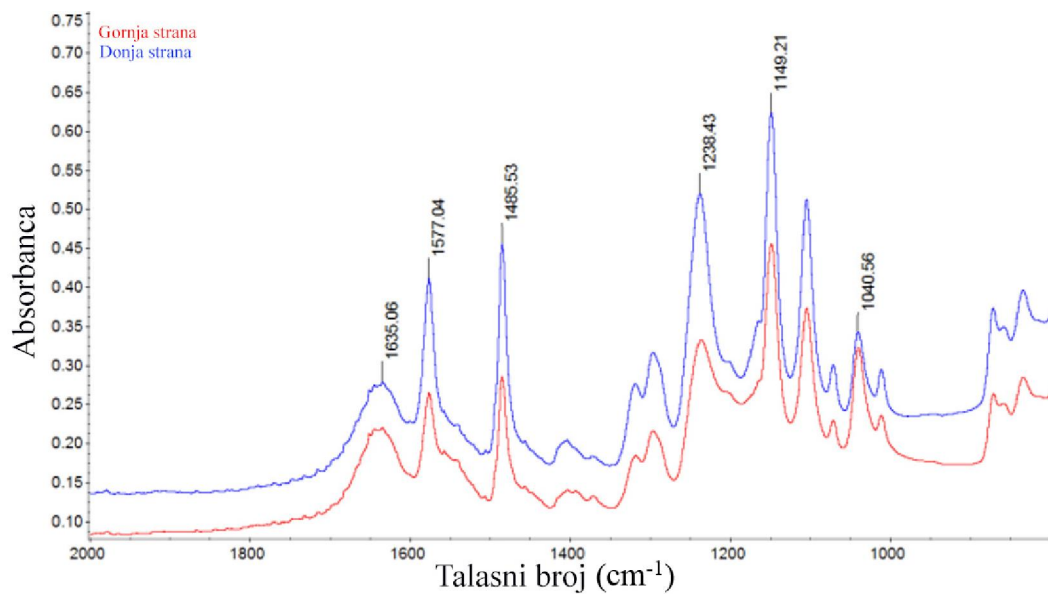


Slika 4.9 – Raspodela prečnika pora donje strane MSH4 membrane

4.1.4 FTIR-ATR membrana na bazi hidrogelova

Slika 4.10 prikazuje FTIR-ATR spektre gornje i donje membranske površine, merene u vlažnom (gore) i suvom stanju (dole). Mogu se primetiti aromatski pikovi karakteristični za PES: na 1577, 1486 i 1238 cm^{-1} , kao i simetrično SO_2 istežanje na 1149 cm^{-1} . Istežanje $\text{C}=\text{O}$ na 1635 cm^{-1} i sulfonska grupa na 1041 cm^{-1} potiču od AMPS-a. Vlažna membrana daje dva slična spektra za obe strane. U vlažnom stanju je umreženi nabubrela hidrogel ispunio celokupnu poroznu strukturu i istisnuo polimer sa donje strane, što je rezultovalo pojačanim signalom. S obzirom na to da je došlo do faznog razdvajanja, gornja strana membranske površi treba da ima veću koncentraciju polimera. Očekivana asimetrična struktura je potvrđena ATR-FTIR vlažne membrane; naime, signali koje daje PES izraženiji su sa gornje strane, dok su oni koji dolaze od umreženog hidrogela izraženiji na donjoj površini. FTIR-ATR spektar za suhu membranu pokazuje suprotno ponašanje membrane u odnosu na vlažno stanje: signal koji potiče od umreženog hidrogela značajno je jači na gornjoj površini nego na donjoj. Ovo se može objasniti time što tokom sušenja polimerna faza ostaje stabilna, za razliku od hidrogela koji se skuplja i formira čestice, što je pokazano FESEM analizom prikazanom na slici 4.6. Kako su pore na donjoj strani mnogo veće, može se tvrditi da se hidrogel lakše povlači nazad u membranu.



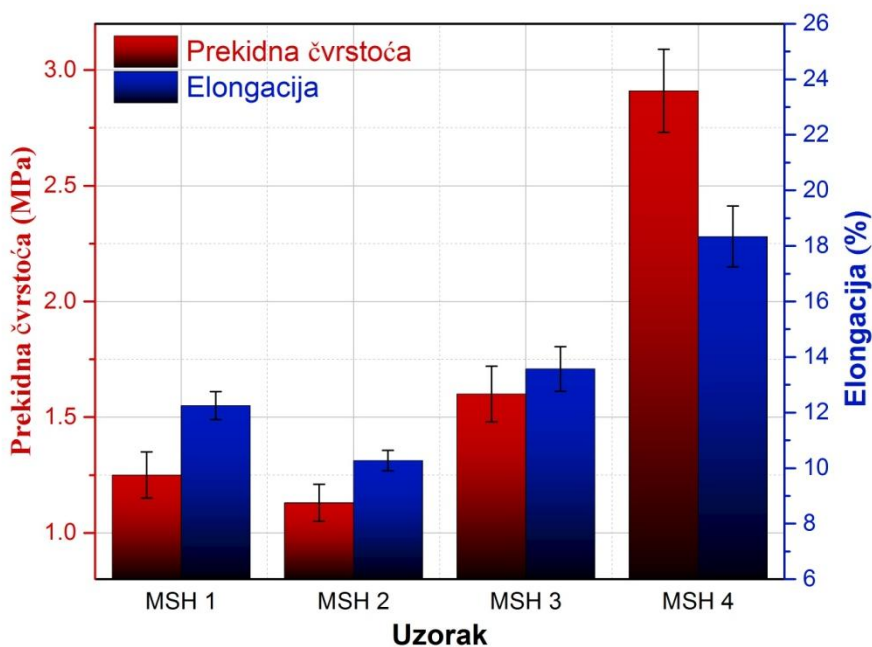


Slika 4.10 – FTIR-ATR spektar hidrogelova podržanih PES membranom: vlažni uzorak (gore) i suvi (dole)

4.1.5 Ispitivanje zatezanjem membrana na bazi hidrogelova

Za praktičnu upotrebu polimernih materijala kao membranskih adsorbenata neophodno je da mogu da izdrže radne uslove. Tačnije, mehanička svojstva treba da zadovolje minimalne zahteve koje diktira primena. S obzirom na to da su sami hidrogelovi poznati kao materijali slabih mehaničkih svojstava, neophodno je ispitivanje uticaja udela PES na mehaničko ponašanje membrana dobijenih kombinovanjem PES i hidrogela. Rezultati mehaničkih ispitivanja prikazani su na slici 4.11.

Najviša vrednost modula elastičnosti uočena je kod membrane MSH4, značajno nižu pokazuje MSH1, dok je za membrane MSH2 i MSH3 modul približno isti, blizak vrednosti modula MSH1 membrane. Testovi zatezanja otkrili su da je modul elastičnosti (E) bio u opsegu od 0,25 do 0,76 MPa. Vrednosti zatezne čvrstoće kretale su se u rasponu od 1,29 MPa do 3,41 MPa, a prekidno izduženje od 10,27% do 18,34%, u zavisnosti od sastava MSH (Tabela 4.3). Sa povećanjem sadržaja polimera u membrani došlo je do poboljšanja svih mehaničkih svojstava.



Slika 4.11 – Prekidna čvrstoća i izduženje kod membrana za uklanjanje jona teških metala

MSH4 serija se izdvojila od ostalih serija membrana, a vrednost modula elastičnosti ove serije pokazala je porast od 105% u odnosu na sledeću najvišu, koju je pokazala MSH1 serija. Kao što se može videti na slici 4.11 i u Tabeli 4.3, MSH4 je pokazao najbolja mehanička svojstva u poređenju sa ostalim uzorcima.

Tabela 4.3. – Rezultati ispitivanja zatezanjem

Uzorak	E , MPa	ϵ , %	R_m , MPa
MSH1	0,37	13,93	1,41
MSH2	0,25	10,27	1,29
MSH3	0,26	13,57	1,81
MSH4	0,76	18,34	3,41

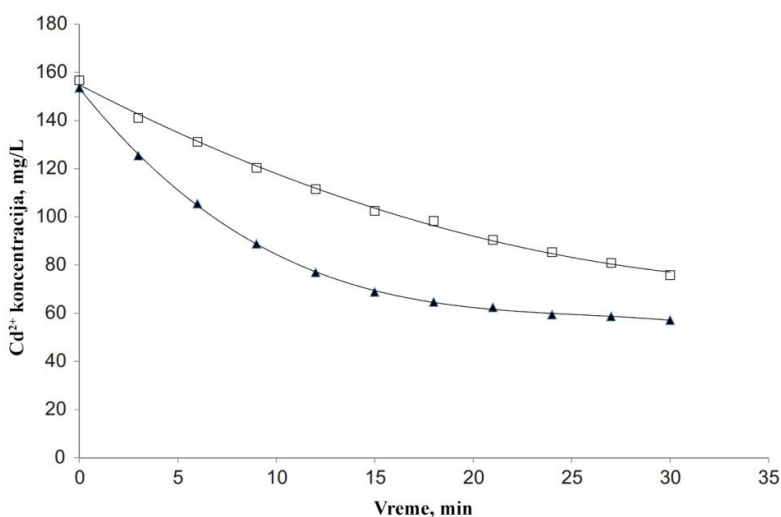
Prema udelima komponenata u početnoj smeši, moglo se očekivati da će najveći sadržaj hidrogela biti u MSH2. Shodno tome, isti uzorak je pokazao najnižu vrednost E , usled slabih zateznih svojstava hidrogelova ($E \sim 0.01-10$ kPa) [272]. Postepeno povećanje zateznih svojstava pre skoka kod MSH4, pokazalo je da je kritična tačka postignuta sa 17 mas% PES, gde on počinje da dominira u mehanizmu loma. Uzimajući u obzir sastav MSH, njihov efektivni prinos i mehanička svojstva, primećeno je da je MSH4 najprihvatljiviji među uzorcima za ispitivanje adsorpcije.

4.1.5 Kinetika sorpcije membrana na bazi hidrogelova

Jedno od ključnih svojstava svakog adsorbenta predstavlja njegova brzina adsorpcije i sposobnost vezivanja željenih supstanci u optimalnom vremenskom okviru. U okviru ove disertacije, praćena je adsorpcija katjona kadmijuma (Cd^{2+}), nikla (Ni^{2+}) i bakra (Cu^{2+}). Na osnovu prethodnih analiza, za ispitivanje kinetike sorpcije odabrana je serija membrana MSH4, kao najreprezentativnija. Odlučujući faktori za odabir ove serije bili su najviši prinos kopolimerizacije AMPS-a i superiorna mehanička svojstva u poređenju sa ostalim serijama procesiranih membrana. Kinetika je praćena kroz promenu koncentracije katjona Cd^{2+} , Ni^{2+} i Cu^{2+} u vodenom rastvoru korišćenom kao medijumu, kao i kroz promenu njihovog sadržaja u membrani.

4.1.5.1 Promena koncentracije katjona u vodenom rastvoru

Na slici 4.12 prikazan je skup eksperimentalnih podataka koji opisuju kinetiku sorpcije Cd^{2+} iz vodenog rastvora, korišćenjem membranskih hidrogelova. Uočava se da je sorpcija znatno brža kada je poroznija, donja strana membrane, izložena rastvoru. Brža sorpcija kroz donju stranu membrane u odnosu na gornju, primećena je i kod sorpcije drugih teških metala.



Slika 4.12 – Cd^{2+} koncentracija u funkciji vremena tokom praćenja adsorpcione kinetike: □ gornja strana izložena rastvoru, ▲ donja strana membrane izložena rastvoru

Takođe, kada je donja strana membrane okrenuta rastvoru, koncentracija teških metala u svim eksperimentima asimptotski teži konstantnoj vrednosti nakon 15 minuta, pa se krajnja izmerena koncentracija može koristiti za procenu ravnotežne adsorbovane koncentracije.

Kinetika sorpcije teških metala korišćenjem membranskih hidrogelova može se posmatrati kao proces kontrolisan difuzijom, gde je transport metalnih jona kroz interpenetrirajući hidrogel znatno sporiji proces od adsorpcije izazvane elektrostatičkim silama. Proces se može opisati korišćenjem intramembranskog modela, usvojenog iz IPD modela za ravne čestice. [273]. Osnovna matematička jednačina koja opisuje model, ima sledeći oblik:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{\tau} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\rho}{\varepsilon_p} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (3)$$

sa graničnim uslovima $\left(\frac{\partial C}{\partial X}\right)_{X=0} = 0$

i početnim uslovom $C(0 \ll X \ll l) = 0$ at $t = 0$.

U navedenim jednačinama, C i q predstavljaju koncentracije sorbenta u hidrogelu i adsorbovanoj fazi, i povezane su svojim ravnotežnim odnosom, D predstavlja koeficijent molekulske difuzije u fazi hidrogela, l je oznaka za debljinu membrane, ρ je oznaka za gustinu membrane, ε_p predstavlja poroznost membrane, koja je jednaka frakcionoj zapremini hidrogela, dok τ označava takozvani faktor uvrnutosti, koji je za povezane porozne strukture jednak recipročnoj vrednosti korena poroznosti [274].

IPD model predstavlja simetrični problem oko centralne ravni, dok ovde predstavljeni, adaptirani model, predstavlja jednostranu sorpciju. Pod pretpostavkom da je koncentracija konstantna na kontaktnoj površini membrana-rastvor, i uzimajući u obzir Henrijev zakon (K_H je Henrijeva konstanta), relativna sorpcija (q_t/q_e) se dobija kao analitičko rešenje sledeće jednačine:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp[-D_a (2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2] \quad (4)$$

gde q_t i q_e predstavljaju koncentracije sorbata u adsorbovanoj fazi u trenutku t i na kraju procesa sorpcije, redom. D_a predstavlja koeficijent difuzije, koji je sa koeficijentom molekulske difuzije i parametrima membranskih hidrogelova povezan sledećom jednačinom:

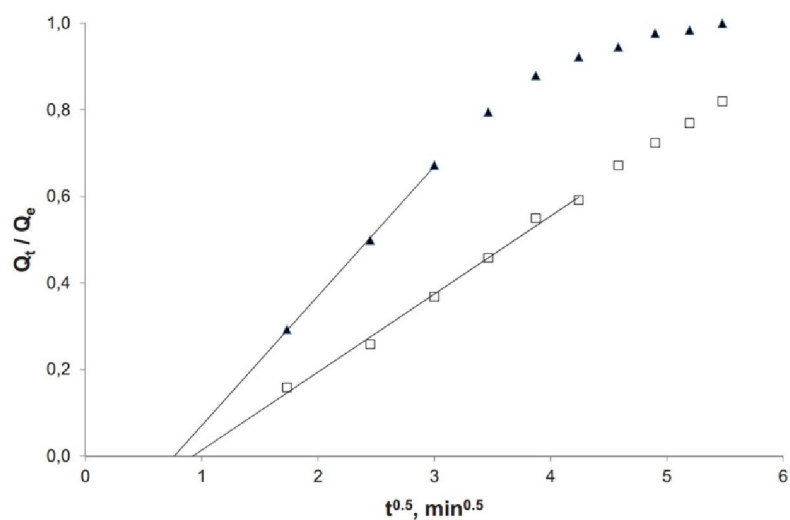
$$D_a = \frac{D}{\tau(1+\rho K_H/\varepsilon_p)} \quad (5)$$

Jednačina (4) ista je kao analitičko rešenje za nestacionarnu difuziju u ravnom sloju za uniformnu početnu raspodelu i jednake površinske koncentracije [264]. Za kratka vremena, ova jednačina se redukuje na:

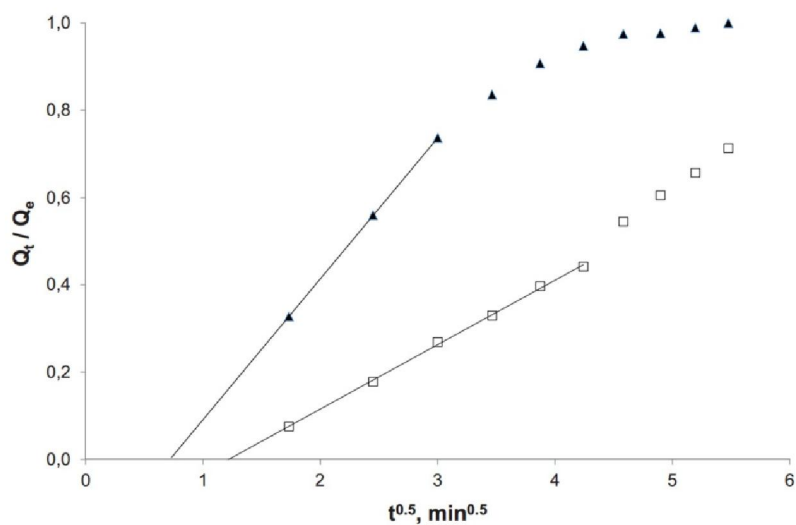
$$\frac{q_t}{q_e} = 2 \left(\frac{D_a t}{l^2} \right)^{0.5} \left(\pi^{-0.5} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nl}{(D_a t)^{0.5}} \right) \quad (6)$$

Za visoke vrednosti člana $\frac{nl}{(D_a t)^{0.5}}$, ierfc , funkcija teži nuli, što ukazuje na to da je za kratka vremena relativna sorpcija proporcionalna $t^{0.5}$.

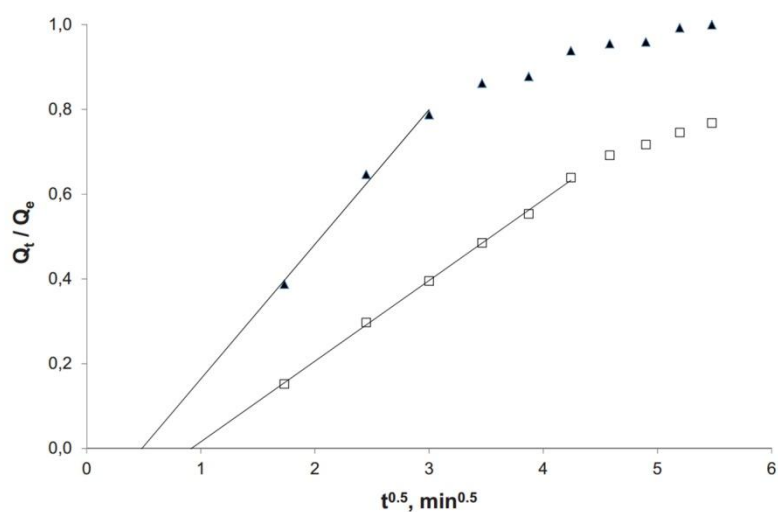
Relativna adsorpcija Cd^{2+} , Ni^{2+} i Cu^{2+} u funkciji od $t^{0.5}$ prikazana je na slikama 4.13-4.15. Koncentracije Q_t i Q_e su normalizovane po masenoj jedinici suve membrane pod pretpostavkom da je adsorpcioni ekvilibrijum dostignut nakon 30 minuta u slučaju kada je donja strana membrane bila okrenuta ka rastvoru. Nakon toga je bilo moguće izračunati Q_t i Q_e koristeći jednačinu masenog bilansa i masu suve membrane.



Slika 4.13 – Adsorpciona kinetika Cd^{2+} IMD modelom za kratka vremena: \square gornja strana okrenuta ka rastvoru, \blacktriangle donja strana okrenuta ka rastvoru



Slika 4.14 – Adsorpciona kinetika Ni^{2+} IMD modelom za mala vremena: \square gornja strana okrenuta ka rastvoru, \blacktriangle donja strana okrenuta ka rastvoru



Slika 4.15 – Adsorpciona kinetika Cu^{2+} IMD modelom za mala vremena: □ gornja strana okrenuta ka rastvoru, ▲ donja strana okrenuta ka rastvoru

U svim slučajevima je na početku primećen linearni odnos sa koeficijentima određivanja iznad 99%. Međutim, svi linearni fitovi pokazali su negativna presecanja Y-ose. Prema Veber-Moris (Weber-Morris) empirijskom IPD modelu, negativno presecanje predstavlja otpor graničnog sloja procesu sorpcije [275]. Ukoliko presecanje zaista odgovara otporu graničnog sloja, očigledni koeficijenti difuzije za sorpciju teških metala membranski podržanih hidrogelova mogu se izračunati korišćenjem jednačina (6) iz početnog nagiba relativne sorpcije prema $t^{0.5}$. Debljina l u jednačini (6) predstavlja debljinu vlažne membrane izračunatu preko njene mase u suvom stanju, površine i sadržaja vode. Na osnovu provere maksimalnog vremena za koje vrednosti funkcije $ierf$ c mogu biti zanemarene u jednačini (6), odlučeno je da se koriste početne 3 tačke za sorpciju kroz donju površinu i početnih 6 tačaka za sorpciju kroz gornju površinu. Pod ovim uslovima, vrednost prvog izraza u jednačini (6) bila je niža od 10% konstante $\pi^{0.5}$, te se očekivala zavisnost od kvadratnog korena vremena.

Izračunati koeficijenti difuzije su prikazani u Tabeli 4.4. Pokazalo se da su prividni koeficijenti difuzije bili najmanje 2 do 3 puta veći kada se površinska sorpcija vršila sa donje strane membrane, u poređenju sa gornjom. Takođe, kod površinske sorpcije sa donje strane, relativne greške u prividnim koeficijentima difuzije znatno su manje. FESEM analiza pokazala je da je sabijeni omot sačinjen od PES zaslužan za navedene pojave.

Tabela 4.4 – Koeficijenti difuzije membranskih sistema za adsorpciju teških metala

	$D_a, \text{m}^2/\text{s} \times 10^{11}$ (standardna devijacija)
Cd^{2+} donja strana	3,41 (0,27)
gornja strana	1,49 (0,17)
Ni^{2+} donja strana	3,58 (0,47)
gornja strana	1,03 (0,70)
Cu^{2+} donja strana	3,91 (0,00)
gornja strana	1,60 (1,08)

Prividni koeficijenti difuzije određeni izlaganjem donje strane membrane rastvoru, 20 puta su manji od slobodnih koeficijenata difuzije teških metala kroz vodene rastvore (npr. $6.26 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ za Cd^{2+} i $7.15 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ za Cu^{2+}), ali su 2 do 3 puta veći od prividnih koeficijenata difuzije izmerenih za Amberlit IR-120, sulfonsku gel IE smolu ($1.11 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ za Cd^{2+} i $1.71 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ za Cu^{2+}) [276]. Brža kinetika sorpcije kod membranskih hidrogelova u poređenju sa komercijalnom IE, verovatno je rezultat značajno većeg sadržaja vode (72% naspram 55%), što prouzrokuje smanjenje prividnog koeficijenta difuzije kod većeg uvrtnja, što pokazuje jednačina (5)

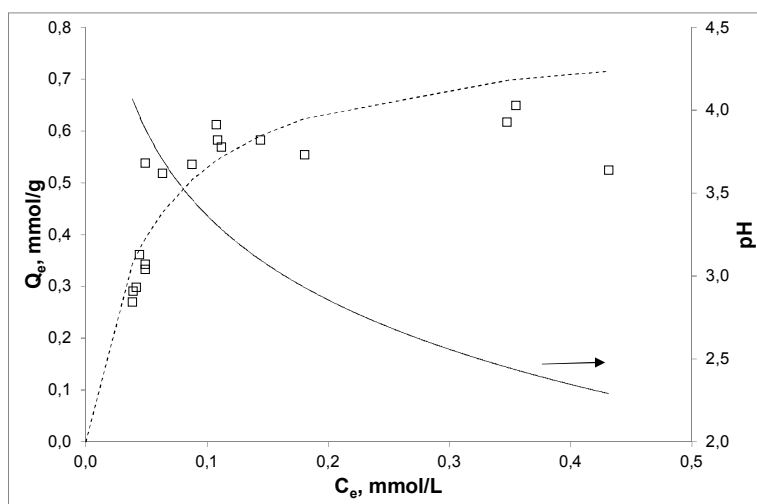
Ravnotežna sorpcija

Ravnotežna sorpcija teških metala razmenom jona sorbata, opisuje se Langmuirovom izotermom [277]:

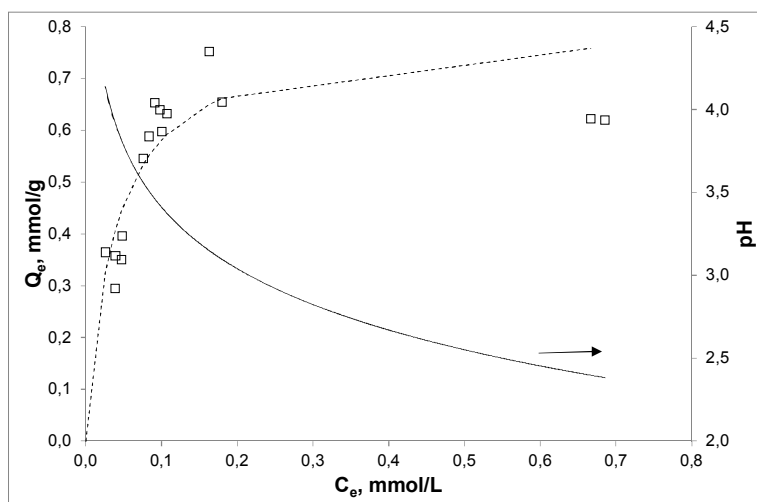
$$Q_e = \frac{Q_{\text{sat}}}{\left(\frac{1}{K_L} + c_e\right)} \quad (7)$$

gde Q_e predstavlja adsorbovanu masu po jedinici mase suvog adsorbenta (mmol/g), C_e predstavlja koncentraciju sorbata u rastvoru u ravnotežnim uslovima (mmol/L), i Q_{sat} predstavlja maksimalnu adsorbovanu masu po jedinici mase suvog adsorbenta pri zasićenju (mmol/g). Slike 4.16-4.18 pokazuju rezultate eksperimenata ravnotežne sorpcije za Cd^{2+} , Ni^{2+} i Cu^{2+} , redom. Q_e i C_e izračunate su iz jednačina bilansa mase i mase suve membrane. Krajnja pH u ravnoteži takođe je prikazana kao funkcija koncentracije metala u rastvoru. Poznato je da na sorpciju metala utiče pH vrednost, usled nadmetanja metalnih i vodoničnih jona pri fiksnom naelektrisanju u adsorbentu.

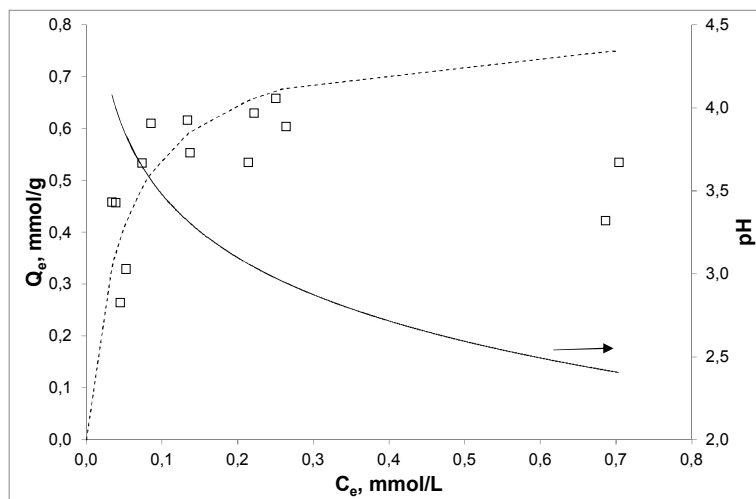
IEC membrane korišćen u eksperimentima ravnotežne sorpcije, iznosio je 1,6 mmol/g, što odgovara vrednosti 0.8 mmol/g za dvovalentne katjone metala. Ukoliko bi za sorpciju teških metala korišćenjem membranskih hidrogelova, vrednost 0.8 mmol/g predstavljala bi maksimalnu Q_e u odsustvu uticaja vodoničnih jona, i bila bi jednaka Q_{sat} . Slike 4.16-4.18 pokazuju da Q_e zaista raste asimptotski sa C_e , ali je eksperimentalni plato između 0,6 i 0,7 mmol/g. Ovo neslaganje moguće je objasniti pojačanim uticajem vodoničnih jona za fiksna naelektrisanja sulfona pri većoj C_e , i nižom pH rastvora.



Slika 4.16 – Adsorpciona ravnoteža Cd^{2+} nelinearnom Lengmirovom izotermom (isprekidana linija) pri pH krajnjeg rastvora (puna linija)



Slika 4.17 – Adsorpciona ravnoteža Ni^{2+} nelinearnom Lengmirovom izotermom (isprekidana linija) pri pH krajnjeg rastvora (puna linija)



Slika 4.18 – Adsorpciona ravnoteža Cu^{2+} nelinearnom Lengmirovom izotermom (isprekidana linija) pri pH krajnjeg rastvora (puna linija)

Tačkaste linije na slikama 4.16-4.18 predstavljaju najbolje jednoparametarsko fitovanje eksperimentalnih podataka za Langmuirovu izotermu, isključujući C_e pri vrednostima iznad 0,35 mmol/L, gde uticaj vodoničnih jona postaje značajan i pretpostavlja se da je Q_{sat} jednaka 0,8 mmol/g. U cilju izbegavanja sumnjivih korelacionih problema sa linearizovanim verzijama Langmuirove jednačine [278], primenjuje se nelinearna regresija korišćenjem Minitab 16 softvera. Rezultati su prikazani u tabeli 4.5.

Tabela 4.5 – Statistička analiza za nelinearnu Langmuirovu krivu

	K_L (l/mol)	S-vrednost (mmol/g)
Cd^{2+}	19,6	0,066
Ni^{2+}	26,5	0,066
Cu^{2+}	20,9	0,088

S-vrednosti ukazuju na relativne standardne greške u okviru 10-15% od mernog opsega, ali su se svi individualni eksperimentalni podaci našli u 95% intervala predviđanja, što govori da je opravdano fitovanje jednoparametarskom Lengmirovom jednačinom. Eksperimentalni podaci Q_e za koncentracije rastvora iznad 0,35 mmol/L nalaze se ispod tačkastih linija, ukazujući na značajan uticaj vodoničnih jona na mestima sorpcije.

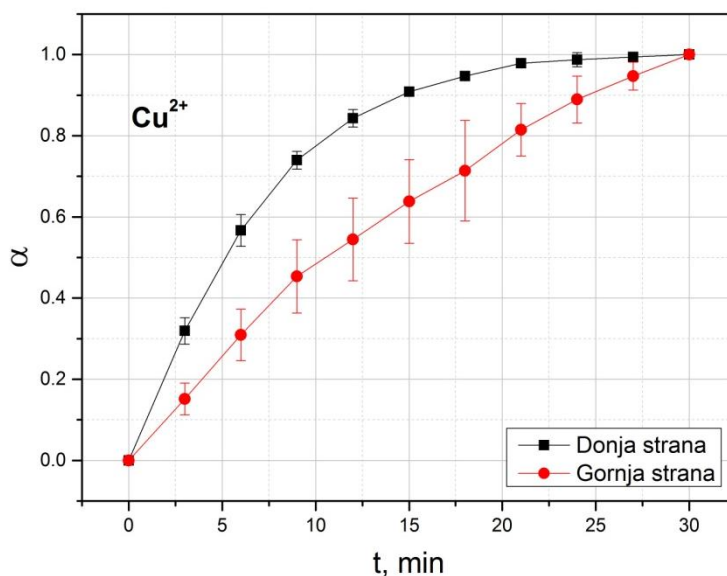
4.1.5.2 Metoda normalizovanog vremena

Prema metodi normalizovanog vremena, modeli kinetike reakcija se klasifikuju u pet grupa, u zavisnosti od mehanizma reakcije: (1) stepen reakcija, (2) reakcija kontrolisana graničnim uslovima faze, (3) red reakcije, (4) reakcija opisana pomoću Avramijeve (Avrami) jednačine, i (5) reakcije kontrolisane difuzijom [257,258]. Kao što je objašnjeno u poglavlju 2.5, eksperimentalno određena kriva konverzije, $\alpha_{\text{exp}} = f(t)_T$, transformisana je u normalizovanu krivu konverzije, $\alpha_{\text{exp}} = f(t_N)_T$. Normalizovano vreme (t_N) definisano je jednačinom $t_N = \frac{t}{t_{0,9}}$, u kojoj je $t_{0,9}$ trenutak u kojem je $\alpha=0,9^{15}$.

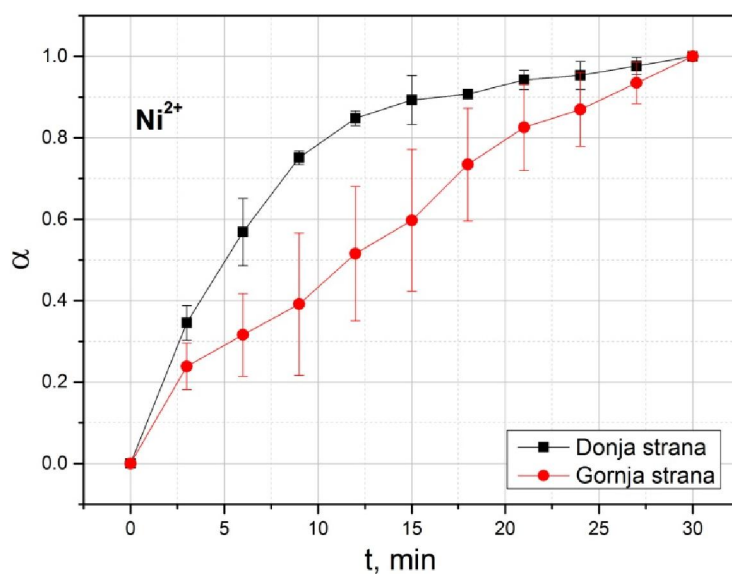
Kinetički model istraženog procesa određen je analitičkim upoređivanjem normalizovanih krivi konverzije sa krivama konverzije normalizovanog modela.

Tabela 4.6 – Kinetički modeli korišćeni za određivanje kinetike adsorpcije

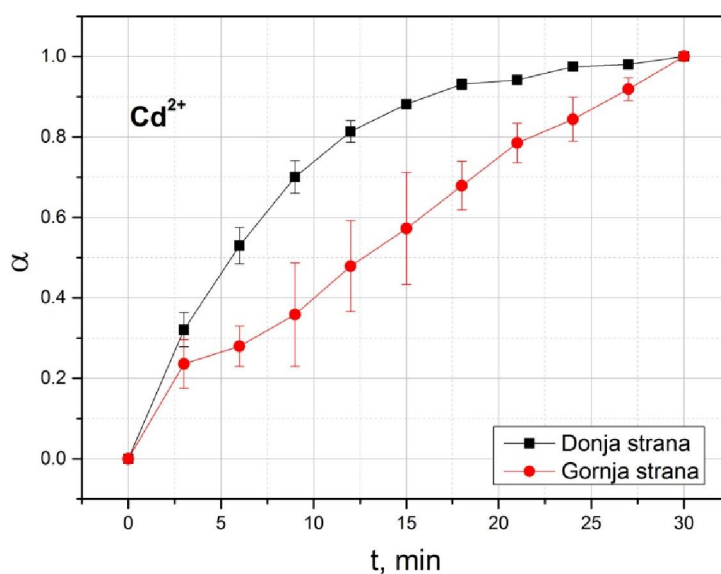
Model	Mehanizam reakcije	Diferencijalni oblik	Integralni oblik
R2	Reakcija kontrolisana promenama na granici faza (površinsko skupljanje)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
F1	I reda (Mampelova jednačina)	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$



Slika 4.19 – Krive konverzije za adsorpciju Cu^{2+}



Slika 4.20 – Krive konverzije za adsorpciju Ni^{2+}



Slika 4.21 – Krive konverzije za adsorpciju Cd^{2+}

Slike 4.19-4.21 prikazuju krive konverzije za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cd^{2+} . Očigledno je da se krive za donji i gornji sloj razlikuju, prateći isti obrazac za sve katjone. Ova razlika potiče od različite poroznosti donjeg i gornjeg sloja. Donji sloj je izrazito porozan, te time omogućava brzu sorpciju, dok donji sloj, bogat neporoznim

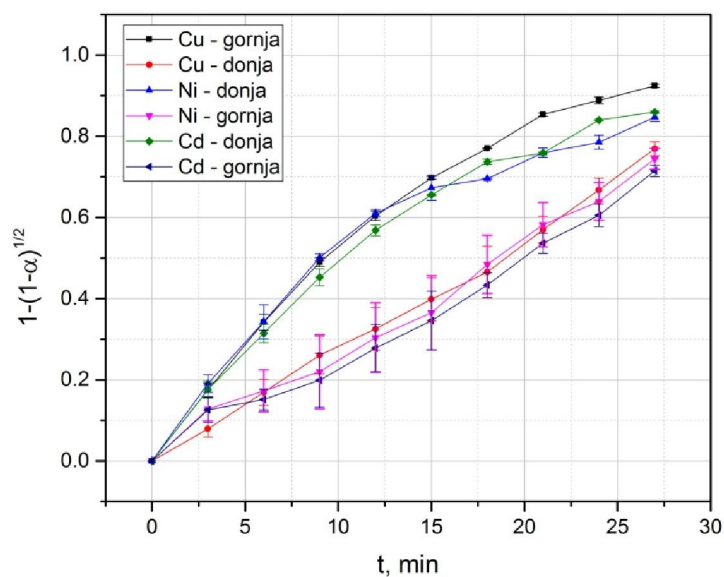
polimerom, nema mogućnost brzog vezivanja metalnih katjona. Stopa adsorpcije se smanjila tokom vremena, pre nego što je dostigla konstantnu vrednost.

Generalno, kriva adsorpcije može se podeliti u tri odvojene faze: linearna, nelinearna i zasićena. Za sve testirane katjone, stopa adsorpcije se smanjila sa povećanjem stepena adsorpcije. Zbog toga se maksimalne brzine adsorpcije postižu na početku, npr. za niske vrednosti adsorbovanih katjona i visoke koncentracije katjona u rastvoru. Zbog posmatrane promene brzine adsorpcije sa napretkom procesa adsorpcije, bilo je razumno pretpostaviti da je stopa adsorpcije kontrolisana brojem dostupnih lokacija, a ne brzinom difuzije. Sa ciljem potkrepljenja ove pretpostavke, kao i pronalaženja modela kinetike koji bi opisao najbolje uklanjanje katjona teških metala korišćenjem MSH, korištena je metoda normalizovanog vremena. Osnovni princip metode normalizovanog vremena je klasifikacija hemijske reakcije u jednu od pet grupa, prema mehanizmu reakcije. Dobijene krive konverzije upoređene su sa krivama konverzije predviđenim predloženim modelima [279,280]. Najbolji model za opisivanje adsorpcije katjona teških metala je onaj sa najnižom vrednošću koeficijenta korelacije (R^2). U slučaju donje strane (hidrogel), adsorpcija svih ispitivanih jona teških metala je kontrolisana brzinom kretanja graničnog sloja adsorbovane faze, tj. reakcija kontrolisana graničnim uslovima faze (R2). U tom slučaju može se koristiti sledeći izraz:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/2}\right] = k_M t \quad (1)$$

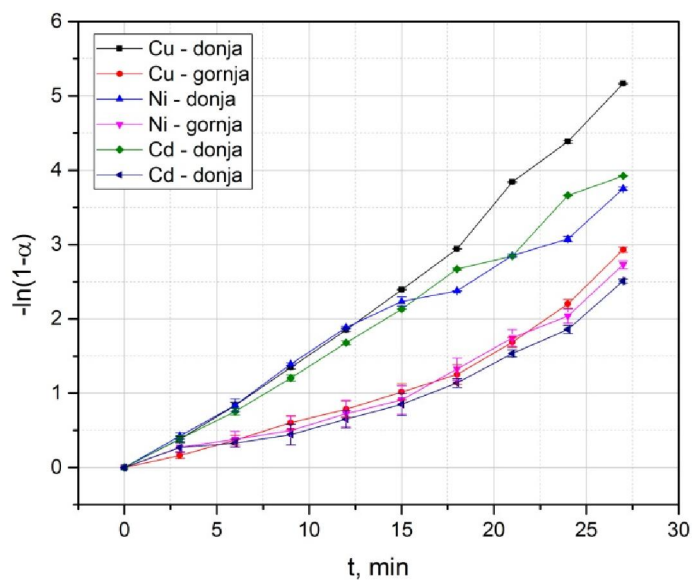
gde je k_M konstanta brzine u modelu.

U cilju potvrđivanja odgovajućih modela kinetike sorpcije, zavisnosti $\left[1 - (1 - \alpha)^{1/2}\right]$ od t i $-\ln(1 - \alpha)$ od t za adsorpciju korišćenih jona teških metala prikazane su na slikama 4.22 i 4.23.



Slika 4.22 – Provera modela R2 za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cd^{2+} kod MSH4

Zavisnosti su linearne, sa nagibom k_M za adsorpciju sva tri teška metala na gornjoj strani membrane. S druge strane, ista zavisnost nije bila linearna tokom celog vremena za adsorpciju na donju stranu membrane. Suprotno je pronađeno kod F1 modela.



Slika 4.23 – Provera modela F1 za adsorpciju Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cd^{2+} kod MSH4

To podrazumeva da je eksperimentalno određena brzina adsorpcije u dobroj saglasnosti sa predviđenim modelom. Ovaj zaključak važi za stopu adsorpcije između 0 i 0,8, razumno je zaključiti da je stopa adsorpcije opisana jednačinom (1).

Korelacioni koeficijenti i kinetički parametri korišćeni u modelima R2 i F1 prikazani su u tabeli 4.7

Tabela 4.7 – Relevantni korelacioni koeficijenti (R^2) and kinetički parametri, k , za adsorpcionu kinetiku

	R2 model		F1 model	
	k_2, min^{-1}	R^2	k_1, min^{-1}	R^2
gornja strana membrane				
Ni^{2+}	0,0269	0,997	0,0803	0,968
Cu^{2+}	0,0275	0,999	0,0869	0,962
Cd^{2+}	0,0251	0,996	0,0750	0,963
donja strana membrane				
Ni^{2+}	0,0360	0,968	0,138	0,996
Cu^{2+}	0,0400	0,977	0,177	0,993
Cd^{2+}	0,0373	0,976	0,144	0,998

4.2 Magnetne membrane na bazi etilceluloze za separaciju gasova

Pored izdvajanja zagađujućih elemenata iz vode korišćenjem polimernih membrana, značaj industrijski problem predstavlja i separacija smeša gasova, sa ciljem obogaćenja gasova kiseonikom. Pri korišćenju polimernih membrana, izazov pri separaciji smeše gasova N_2/O_2 predstavlja stvaranje uslova za razliku (osim sorpcionih i difuznih svojstava) u transportu mase između između gasova binarne smeše. S obzirom na to da kiseonik i azot imaju slična fizička svojstva, neophodno je pronaći svojstvo na osnovu kog se može vršiti separacija. Azot i kiseonik imaju potpuno različita magnetna svojstva, i stoga se razvila ideja o tzv. *magnetnim membranama*. Kiseonik je paramagnetski gas, dok je azot diamagnetski, što stvara potencijal za njihovo odvajanje. Ubacivanjem magnetnih nanočestica u polimernu matricu, moguće je dobiti nanokompozit zadovoljavajućih separacionih svojstava, uz značajno poboljšanje mehaničkih svojstava same polimerne matrice. O ovom odeljku biće predstvaljene nanokompozitne membrane na bazi etilceluloze (EC), gde su kao funkcionalno i mehaničko ojačanje korišćene nanočestice magnetnih prahova barijum heksa-ferita ($BaFe_{12}O_{19}$) i stroncijum heksa-ferita ($BaFe_{12}O_{19}$). Kroz rezultate i diskusiju će biti dat uvid u magnetna svojstva nanočestica, kao i u njihovo ponašanje u polimeru. Očekivano je da magnetna svojstva samih nanočestica diktiraju ponašanje membrana tokom izlaganja magnetnom polju pri procesiranju, što dalje utiče na njihova separaciona i mehanička svojstva.

4.2.1 Nanokompozitne membrane EC - BaFe₁₂O₁₉

Na slici 4.24 prikazane su membrane na bazi etilceluloze, u koju su inkorporirane nanočestice barijum ferita (BaFe₁₂O₁₉). Nanokompozitne membrane su dobijene jednostavnom metodom izlivanja filmova.

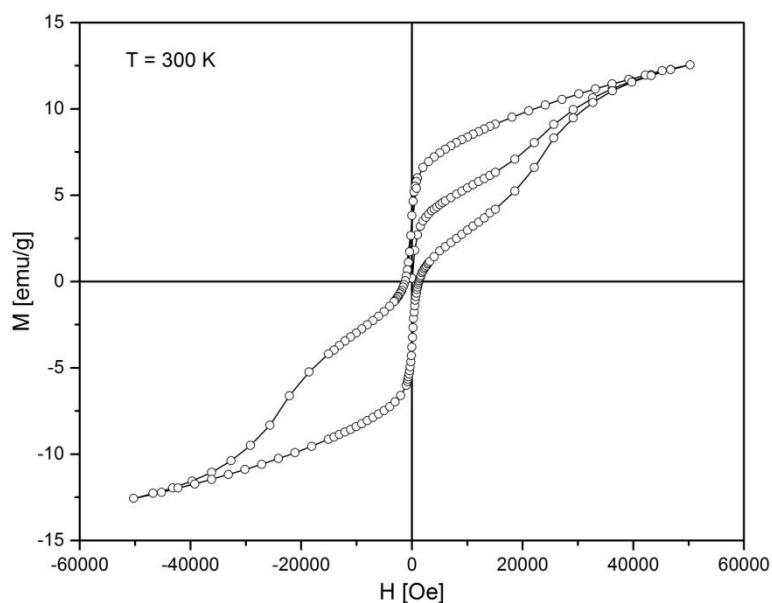


Slika 4.24 – Membrane EC- BaFe₁₂O₁₉

Kao što se može uočiti, membrane su bile homogene i mogu se oblikovati po želji. Izlaganje magnetnom polju tokom procesiranja nanokompozitnih membrana EC-BaFe₁₂O₁₉ nije dovelo do orijentisanja i grupisanja nanočestica, već su nanočestice ostale nasumično dispergovane po polimernoj matrici. Ova pojava može ukazati na slabija magnetna svojstva BaFe₁₂O₁₉ od očekivanih, što iziskuje njihovo temeljno proučavanje.

4.2.1.1 SQUID analiza nanočestica BaFe₁₂O₁₉

Osnovni parametri pomoću kojih se karakterišu magnetna svojstva magnetnih materijala su saturaciona magnetizacija ili saturacija (Ms), remanentno (zaostalo) namagnetisanje ili remanenca (Mr) i koercitivna sila ili koercitivnost (Hc). Slika 4.25 prikazuje histerezisnu petlju komercijalnih nanočestica BaFe₁₂O₁₉, dobijenu kao rezultat SQUID analize.

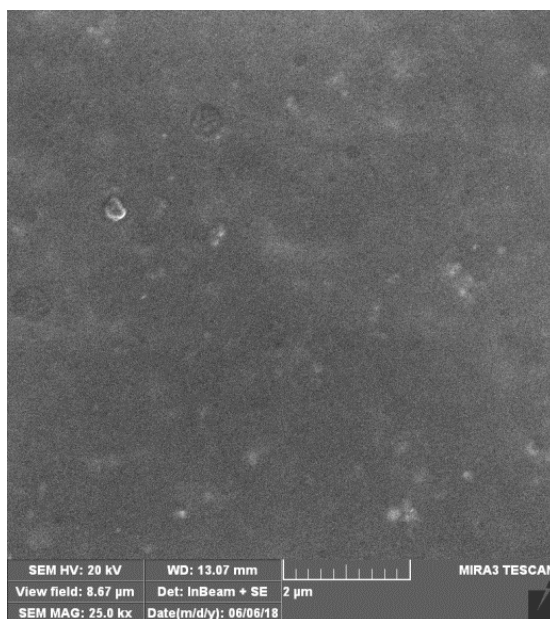


Slika 4.25 – Histerezisna petlja nanočestica $BaFe_{12}O_{19}$

Dobijena histerezisna petlja za barijum ferit nije baš očekivana, jer se u ovom slučaju radi o magnetno tvrdom feritu [281]. Kao što se sa slike može videti, ispitivani prah ima prilično malu remanencu i koercitivnost. Jedno od mogućih objašnjenja niskih vrednosti remanence i koercitivnosti odnosi se na veličinu čestica praha, odnosno kristalnih zrna. Vrednost koercitivne sile je usko vezana za veličinu čestica (veličine kristalnih zrna), odnosno, obrnuto joj je srazmerna. Sa stanovišta dobijanja visokih vrednosti koercitivnosti i magnetne anizotropije, jednodomenska struktura je idealna. Teorijska veličina domena za $BaFe_{12}O_{19}$ je oko $0,5 \mu m$, pa se sa povećanjem veličine čestica praha (kristala) preko ove veličine povećava i udeo i mogućnost stvaranja multidomenskih (višedomenskih) čestica. Na smanjenje vrednosti koercitivnosti dodatno mogu da utiču i površinski defekti, koji mogu da doprinesu povećanju površinskih demagnetizacionih polja, kao i defekti u strukturi i na granicama zrna koji mogu da budu centri za nukleaciju inverznih domena. Veličina čestica (kristala) i broj defekata u strukturi ili na površini obično su vezani za postupak pripreme, pa se može pretpostaviti da je to jedno od objašnjenja za dobijeni rezultat.

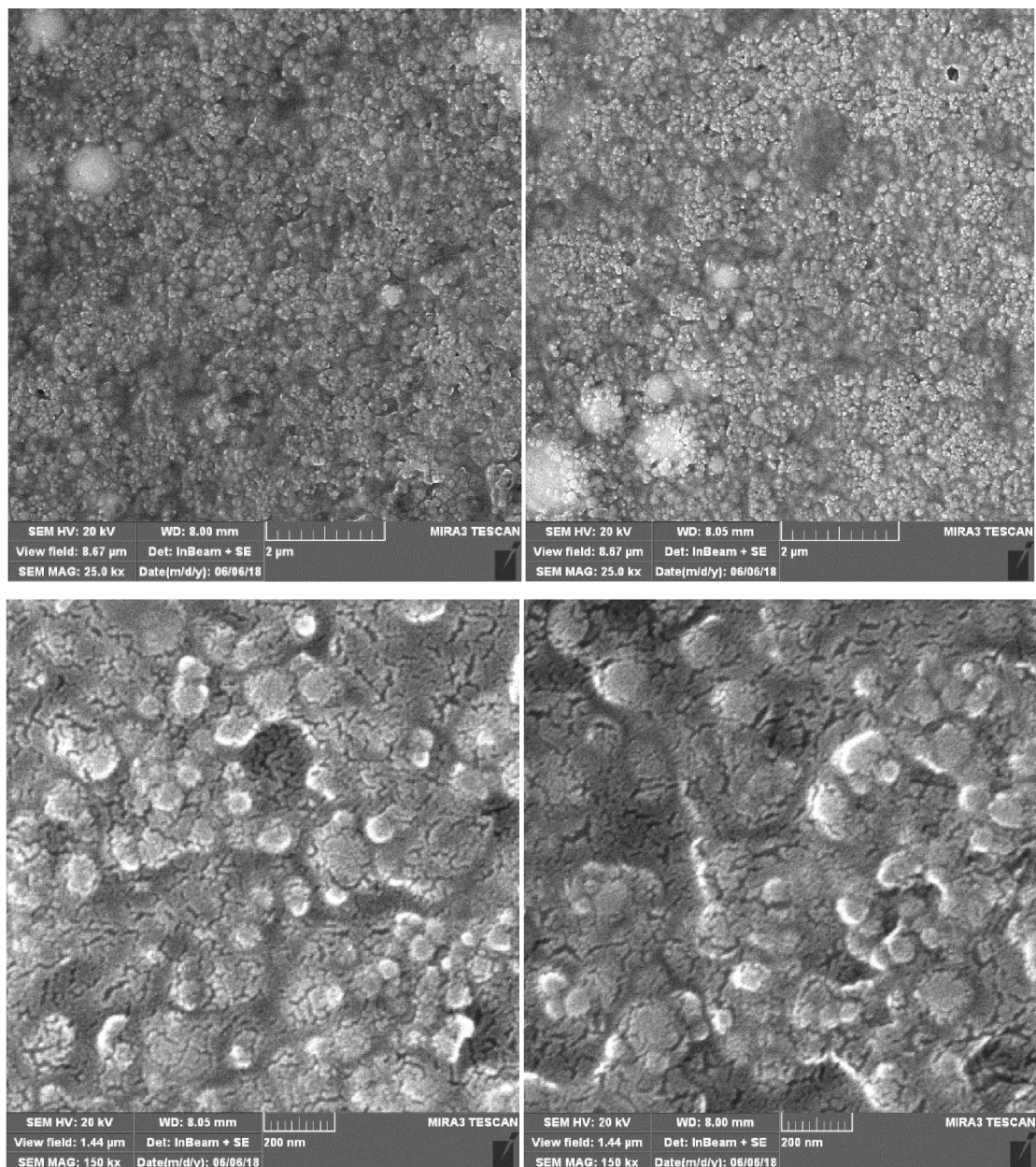
4.2.1.2 FESEM analiza tankih filmova čiste EC, i nanokompozitnih membrana EC- $BaFe_{12}O_{19}$

FESEM fotografija čiste EC prikazana je na slici 4.26. Kao što se može videti na slici, FESEM slika čistog tankog filma EC prikazuje glatku površinu bez pora.



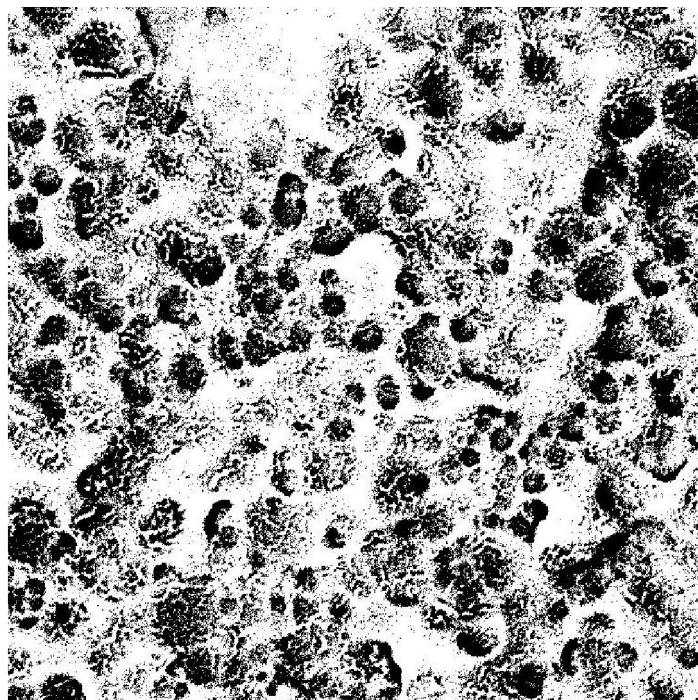
Slika 4.26 – FESEM čiste EC

FESEM fotografije EC-10% $BaFe_{12}O_{19}$ i EC-20% $BaFe_{12}O_{19}$ prikazane na slici 4.27, sa uveličanjima od 25 kx i 150 kx. Sa leve strane su prikazane membrane EC-10% $BaFe_{12}O_{19}$ pri različitim uveličanjima, dok su sa desne strane membrane EC-20% $BaFe_{12}O_{19}$. Slika 4.27 pokazuje da sa udelom od 10 mas%, magnetne nanočestice formiraju aglomerate, što je u skladu sa očekivanjima, s obzirom na nekompatibilnost magnetnih nanočestica sa polimerom. U filmu nanokompozita sa 20 mas% nanočestica, FESEM je otkrio deblje slojeve aglomerata.



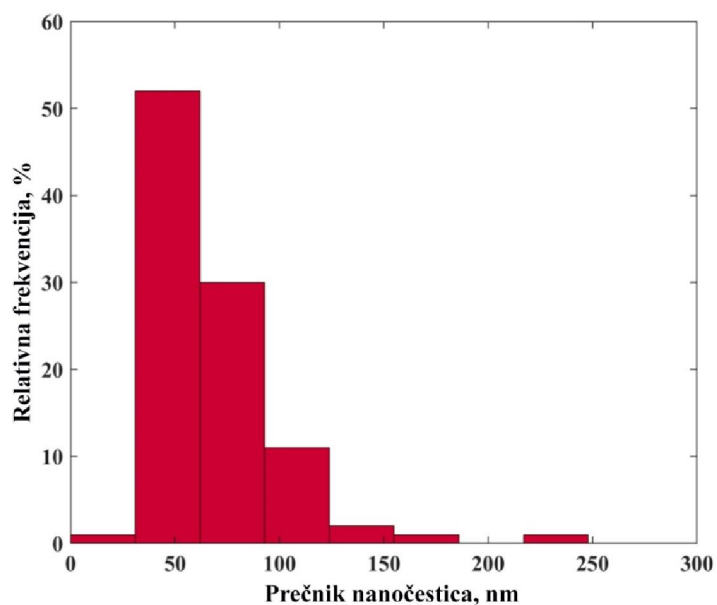
Slika 4.27 – FESEM nanokompozitnih membrana EC-10%BaFe₁₂O₁₉ i EC-20%BaFe₁₂O₁₉ pri različitem uveličanju

Maska napravljena u programu za analizu slike (*Image Pro Plus*), na osnovu koje se određuje veličina čestica, prikazana je na slici 4.28. Analiza slike pokazala je da je prosečan prečnik nanočestica iznosio 75 nm, gde je više od 50% nanočestica imalo prečnike ispod 60 nm. Softverska analiza se vrši identifikovanjem pojedinačnih objekata i aglomerata na osnovu kontrastnih zona.



Slika 4.28 – Maska napravljena za određivanje veličine čestica $BaFe_{12}O_{19}$

Raspodela veličine čestica dobijena nakon analize slike prikazana je na slici 4.29.



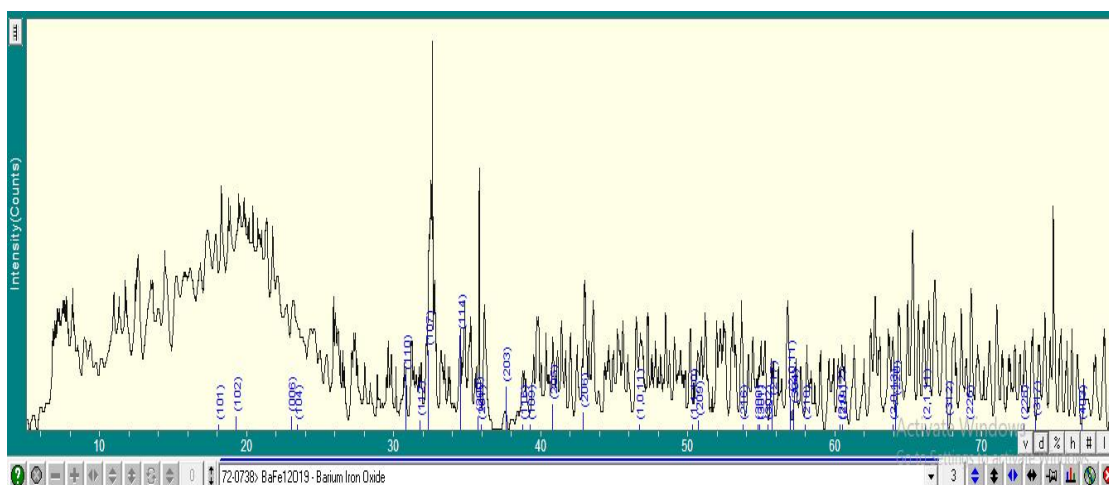
Slika 4.29 – Raspodela prečnika čestica $BaFe_{12}O_{19}$

Prečnici aglomerata kretali su se u opsegu od 227 nm do 746 nm, što je još uvek ispod veličine klasičnih mikronskih čestica koje se tradicionalno koriste kao ojačanje. Ovaj

rezultat ukazuje na to da magnetni nanoprahovi $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ mogu poslužiti kao efikasno mehaničko ojačanje čak i pri većoj koncentraciji, uprkos formiranju aglomerata. Sa druge strane, stvaranje aglomerata može doprineti efikasnijoj separaciji smeše gasova O_2/N_2 . Naime, na mestima formiranja aglomerata dolazi do izražaja magnetna priroda nanokompozita i omogućava je brži transport kiseonika, dok bi azot trebalo da zaostane. Time bi se povećala selektivnost membrane, bazirana na magnetnim svojstvima ojačanja i komponenata smeše gasova.

4.2.1.3 Rendgensko-difrakometrijska analiza (XRD) tankog filma nanokompozitne membrane EC- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Difraktogram nanokompozitne membrane EC- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, dobijen rendgenskom difrakcijom, prikazan je na slici 4.30. Kao što se može videti, difraktogram nanokompozita veoma je blizak obliku difraktograma čiste EC [282].

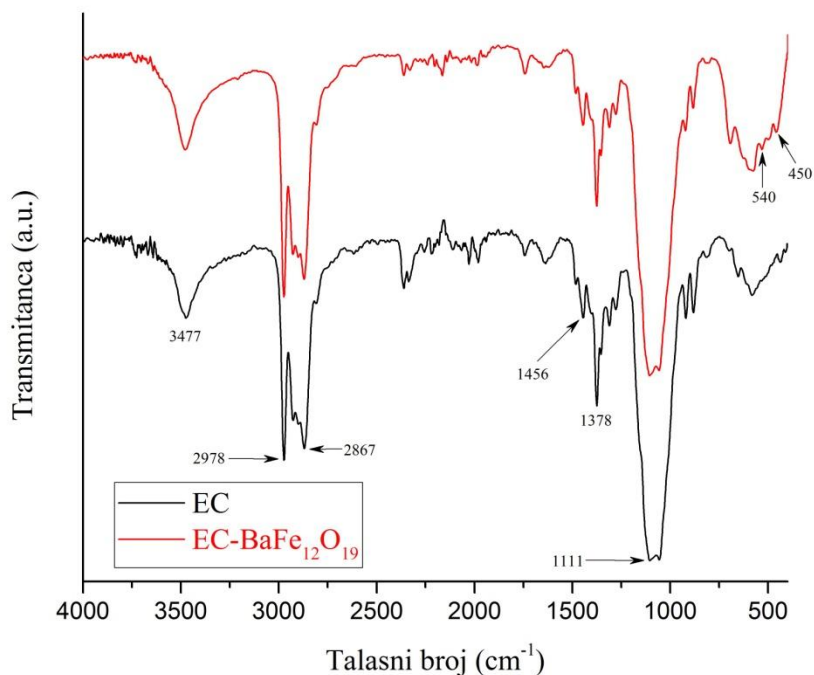


Slika 4.30 – Difraktogram nanokompozitne membrane EC- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Pored širokih pikova za 2Θ , u opsegu od 10 do 20° , karakterističnih za amorfnu strukturu etilceluloze, pojavljuju se i pikovi slabijeg intenziteta, koji potiču od barijum heksa-ferita. Ovi pikovi se nalaze u opsezima od 30 do 40° i 60 do 80° . Za potrebe rendgensko-difrakometrijske analize nanokompozitne membrane EC- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, korišćena je kartica 72-0738.

4.2.1.2 FTIR analiza tankih filmova čiste EC, i nanokompozitne membrane EC-BaFe₁₂O₁₉

U cilju ispitivanja stabilnosti nanočestica tokom procesiranja, kao i formiranja veza između matrice i ojačanja, urađena je infracrvena spektroskopija polazne matrice, EC, i nanokompozita EC-BaFe₁₂O₁₉. Slika 4.31 prikazuje spektre čiste EC, kao i nanokompozita EC-BaFe₁₂O₁₉. Spektar etilceluloze pokazuje jasan vrh na 3477 cm⁻¹, koji potiče od –OH grupa prisutnih u celulozi [283]. Pikovi oko 2978 i 2867 cm⁻¹ mogu poticati od –CH istezanja. Savijanje –CH₃ se može videti na 1378 cm⁻¹, dok se –CH₂ savijanje pojavljuje na 1456 cm⁻¹. Pik na 1111 cm⁻¹ potiče od C–O–C rastezanja u cikličnom etru.



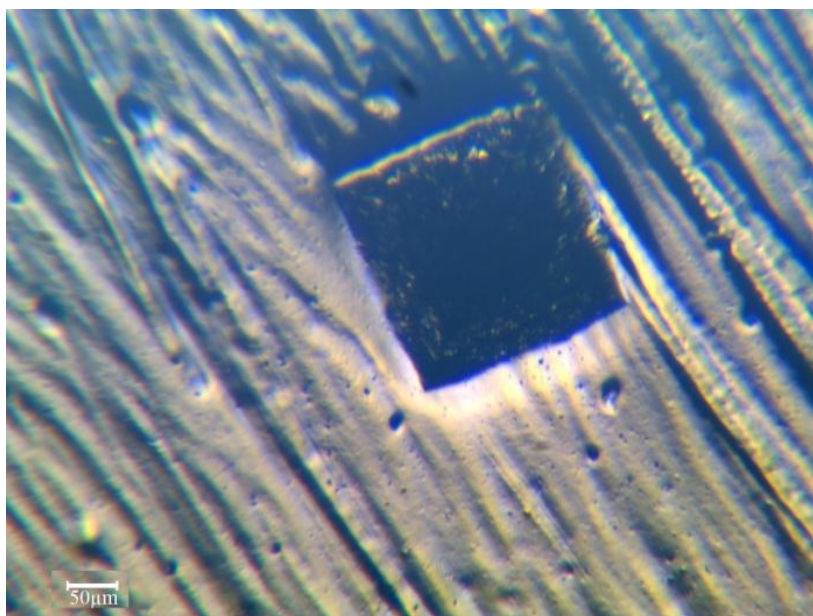
Slika 4.31 – FTIR spektri čiste EC i nanokompozitne membrane EC-BaFe₁₂O₁₉

Barijum ferit je identifikovan sa dve karakteristične trake, na 540 cm⁻¹ i 450 cm⁻¹, koje potiču od unutrašnjih vibracija istezanja metal-kiseonik (Fe↔O, Ba↔O) na tetraedarskim i oktaedarskim mestima spinelne rešetke, redom. Uzimajući u obzir da, izuzev ova dva pika koja se ne pojavljuju u spektru čistog EC, postoje samo suptilne razlike između dobijenih spektara, može se pretpostaviti da nanočestice ostaju stabilne tokom procesiranja u polimeru [284]. Takođe, na osnovu sličnosti spektara čistog

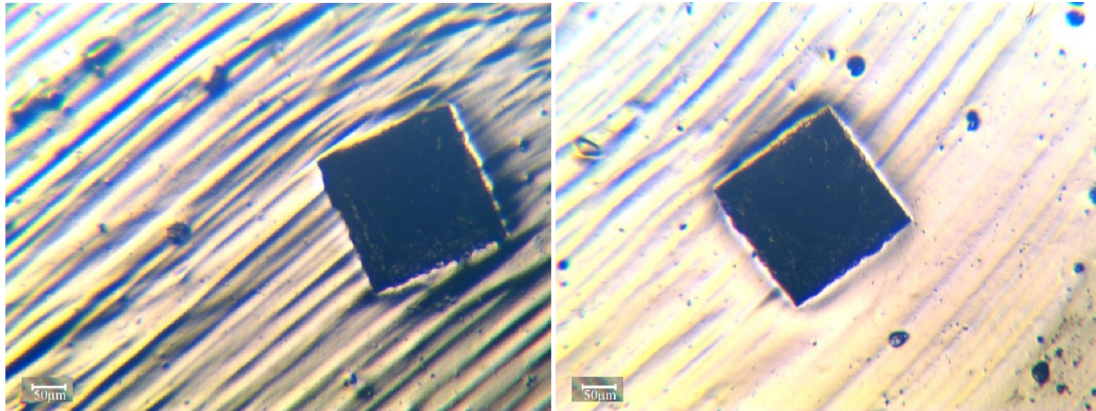
polimera i nanokompozita, može se pretpostaviti da ne dolazi do formiranja kovalentnih veza između matrice (EC) i nanočestičnog ojačanja ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$).

4.2.1.3 Mikrotvrdoća tankih filmova čiste EC, i nanokompozitnih membrana EC- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Mikro Vickers metoda za određivanje tvrdoće daje uvid u uniformnost disperzije nanočestica kroz polimernu matricu u procesiranom nanokompozitu. Merenjem je utvrđeno da su filmovi čiste EC imali vrednost mikrotvrdoće od 21 MPa, dok je dodavanjem 10% nanopraha došlo do porasta vrednosti mikrotvrdoće od 5%. Uzorak sa 20% nanočestica $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ pokazao je značajan porast mikrotvrdoće od 14%, u poređenju sa čistom EC, što ukazuje na to da je izlivanje filmova pogodna metoda za obradu tankih nanokompozitnih tankih filmova na bazi EC.



Slika 4.32 – Slika otiska kod tankog filma čiste EC

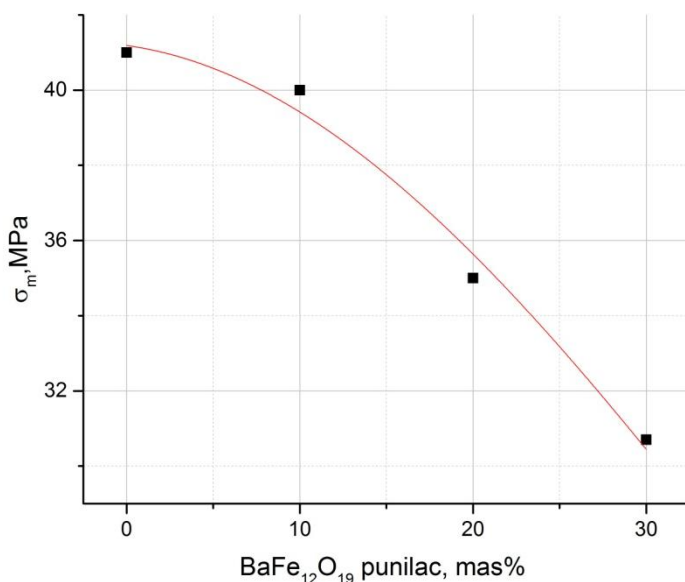


Slika 4.33 – Slika otisaka kod nanokompozitnih tankih filmova $EC-10\%BaFe_{12}O_{19}$ (levo) i $EC-20\%BaFe_{12}O_{19}$ (desno)

Slike 4.32 i 4.33 prikazuju otiske nastale nakon utiskivanja dijamantske piramide tokom određivanja mikrotvrdoće. Kao što se može primetiti, svi otisci su homogeni i u njihovoj okolini nema novonastalih prslina, što ukazuje na to da se nije povećala krtost materijala dodatkom nanočestičnog ojačanja.

4.1.2.4 Ispitivanje zatezanjem tankih filmova čiste EC, i nanokompozitnih membrana EC-BaFe₁₂O₁₉

Na slikama 4.34-4.36 prikazani su rezultati dobijeni testom zatezanja. Kao što je prikazano na slici 4.34, rezultati ispitivanja zatezne čvrstoće magnetnih nanokompozitnih membrana EC-BaFe₁₂O₁₉ ukazuju na to da sa povećanjem sadržaja BaFe₁₂O₁₉ nanopraha u EC matrici opadaju vrednosti zatezne čvrstoće, kao i vrednosti deformacije (izduženje) prikazane na slici 4.35, ali ono što je bitno za analizu istraživanog magnetnog nanokompozitnog materijala, kao funkcionalnog materijala, je činjenica da sa povećanjem sadržaja BaFe₁₂O₁₉ nanopraha u polimernoj matrici raste vrednost modula elastičnosti (slika 4.36).

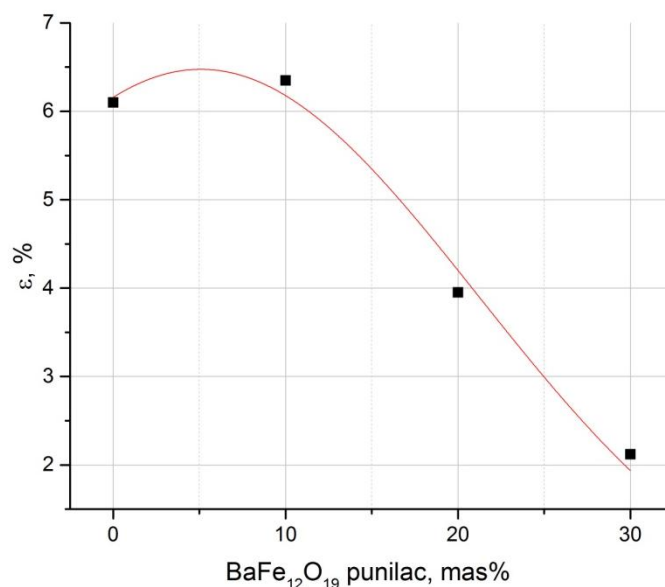


Slika 4.34 – Dijagram zavisnosti napona pri maksimalnoj sili kidanja od masenog udela BaFe₁₂O₁₉ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

Deformacija, odnosno izduženje (elongacija) pri kojem dolazi do kidanja uzorka može se predstaviti u zavisnosti od udela BaFe₁₂O₁₉ magnetnog punioca, za svaki ispitivani sastav.

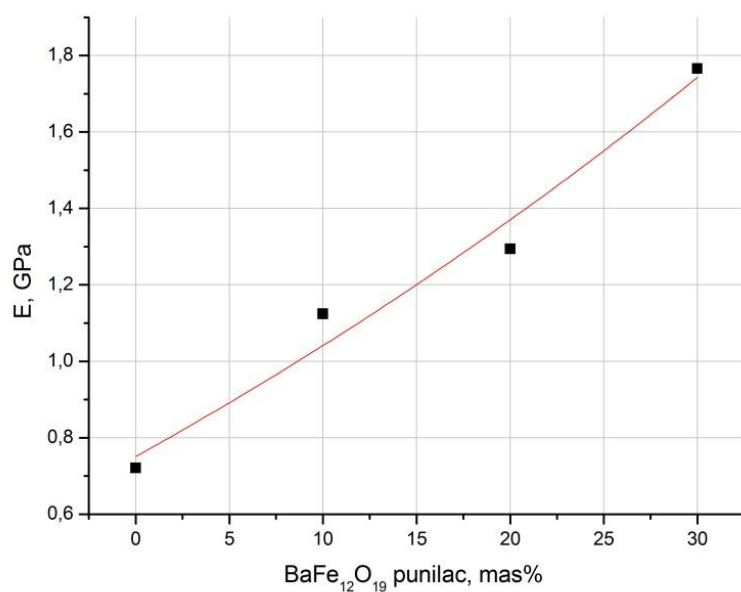
Promena prekidnog izduženja sa udelom BaFe₁₂O₁₉ magnetnog praha u ispitivanom kompozitnom materijalu prikazana je na slici 4.58. Izduženje je poraslo sa 6,1% na 6,35% dodatkom 10 mas% nanočestica u EC. Daljim porastom koncentracije krtih

magnetnih nanočestica EC-BaFe₁₂O₁₉, elongacija opada do do 2,12% za uzorak za 30 mas% BaFe₁₂O₁₉. Ovi rezultati su u skladu sa FESEM analizom, gde su primećeni veliki aglomerati nanočestica, što ukazuje na to da nakon ubacivanja 10 mas% nanočestica preovlađuje formiranje aglomerata krutih čestica kroz zapreminu matrice, što otežava vezivanje između polimera i nanočestica. Posledice ovog fenomena je niža vrednost prekidnog izduženja.



Slika 4.35 – Dijagram zavisnosti prekidnog izduženja od masenog udela BaFe₁₂O₁₉ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

Promena modula elastičnosti sa udelom BaFe₁₂O₁₉ magnetnog praha u ispitivanom kompozitnom materijalu prikazan je slici 4.36. Kao što se može videti sa slike, vrednosti modula rastu sa porastom udela nanočestica, za 10 mas% nanočestica BaFe₁₂O₁₉, modul je porastao za 56% u odnosu na čistu EC. Dodatkom 20 mas% nanočestica, vrednost modula je porasla čak 79%, dok je za udeo od 30 mas% vrednost porasla 145%. Ovo znači, da pri istom nivou opterećenja (napona), materijal sa većim udelom magnetnog praha trpi do 2,5 puta manju deformaciju.



Slika 4.36 – Dijagram zavisnosti modula elastičnosti od masenog udela BaFe₁₂O₁₉ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

Navedeni rezultati i zapažanja dovode do zaključka da jednostavno izlivanje polimernih nanokompozitnih tankih filmova sa magnetnim česticama dovodi do značajnog poboljšanja mehaničkih svojstava početnog materijala.

4.2.2 Magnetne nanokompozitne membrane EC-SrFe₁₂O₁₉

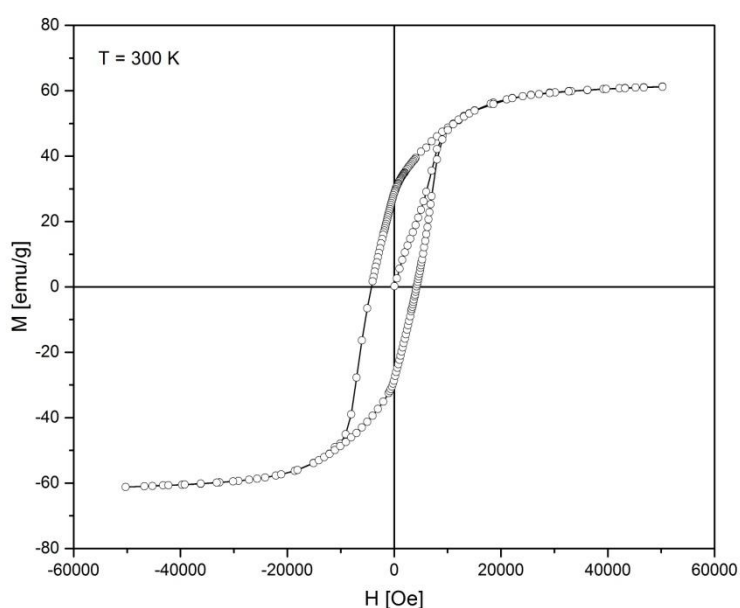
Na slici 4.37 prikazane su nanokompozitne membrane EC-SrFe₁₂O₁₉ nakon orijentacije stroncijum ferita. Kao što se može videti na donjoj fotografiji, postoji jasna razlika između oblasti bogatih nanočesticama i polimerom. Izlaganje membrana magnetnom polju tokom procesiranja dovodi do razdvajanja faza, odnosno, kontrolisanog formiranja aglomerata, što može ukazati na putanju efikasnije separacije smeše O₂/N₂.



Slika 4.37 – Membrana EC-SrFe₁₂O₁₉

4.2.2.1 SQUID analiza nanočestica $SrFe_{12}O_{19}$

Slika 4.38 prikazuje histerezisnu petlju nanočestica $SrFe_{12}O_{19}$, nastalu kao rezultat SQUID analize. Dobijena histerezisna petlja je tipična za ovaj tip materijala [285]. S obzirom na to da se radi o magnetno tvdom feritu, za očekivati je da materijal ima nešto veću koercitivnost. To se upravo i može uočiti sa prikazanog histerzisa, gde je izmerena vrednost koercitivnosti $H_c=363 \text{ kA/m}=4651 \text{ Oe}$.

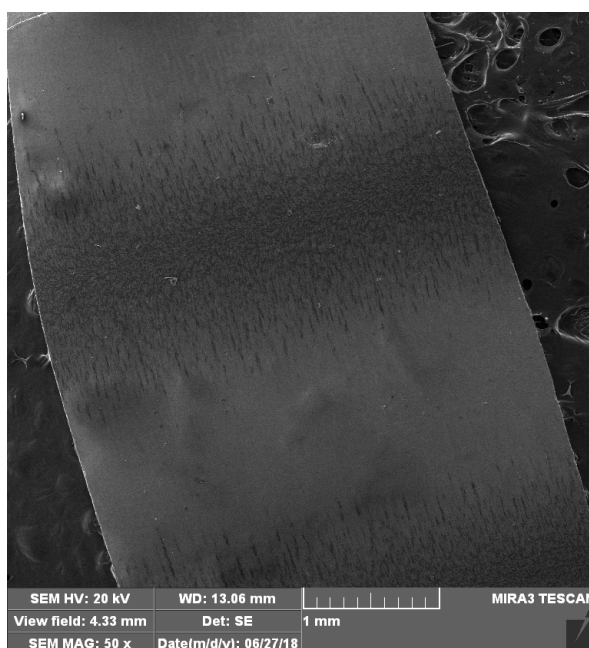


Slika 4.38 – Histerezisna petlja za nanočestice $SrFe_{12}O_{19}$

Imajući u vidu da je maksimalna jačina primenjenog magnetnog polja od 50 kOe više nego dovoljna da se dostigne saturaciona magnetizacija (dokaz se vidi sa slike jer su krive i u negativnom i u pozitivnom kraju praktično paralelne sa x osom), može se smatrati da su vrednosti za M_s i M_r koje se mogu očitati sa dobijenog histerezisa realne vrednosti ovih parametara. Navedeni rezultati mogu objasniti pojavu usmeravanja nanočestica dejstvom polja tokom procesiranja, prikazanu na slici 4.37.

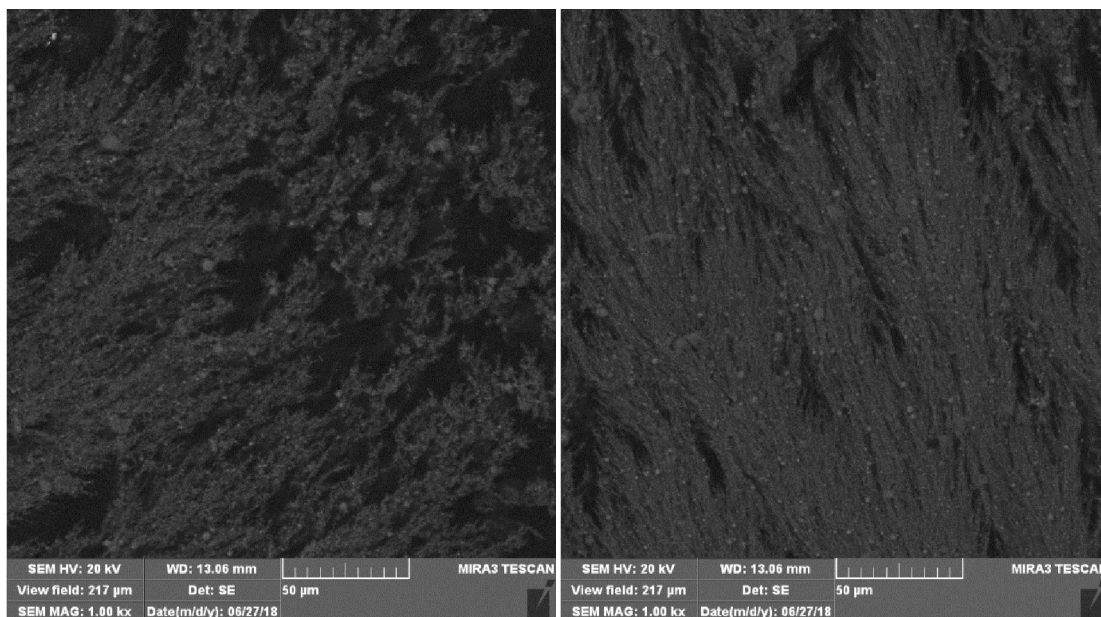
4.2.2.2 FESEM analiza tankih filmova nanokompozitnih membrana EC-SrFe₁₂O₁₉

Fotografije EC-10%SrFe₁₂O₁₉ i EC-20%SrFe₁₂O₁₉ dobijene FESEM analizom, prikazane su na slikama 4.39-4.43. Magnetizacijom uzoraka tokom procesiranja očekivala se orijentacija nanočestica, koja bi omogućila efikasniju separaciju kiseonika. Kao što se može videti na slici 4.39, FESEM mikrograf pokazuje jasno razgraničenje između oblasti bogatih nanoprahom SrFe₁₂O₁₉ (svetle oblasti) i etilcelulozom (tamne oblasti). Pri uveličanju od 50x, nagoveštava se orijentacija čestica u oblastima koje su bogatije polimerom.



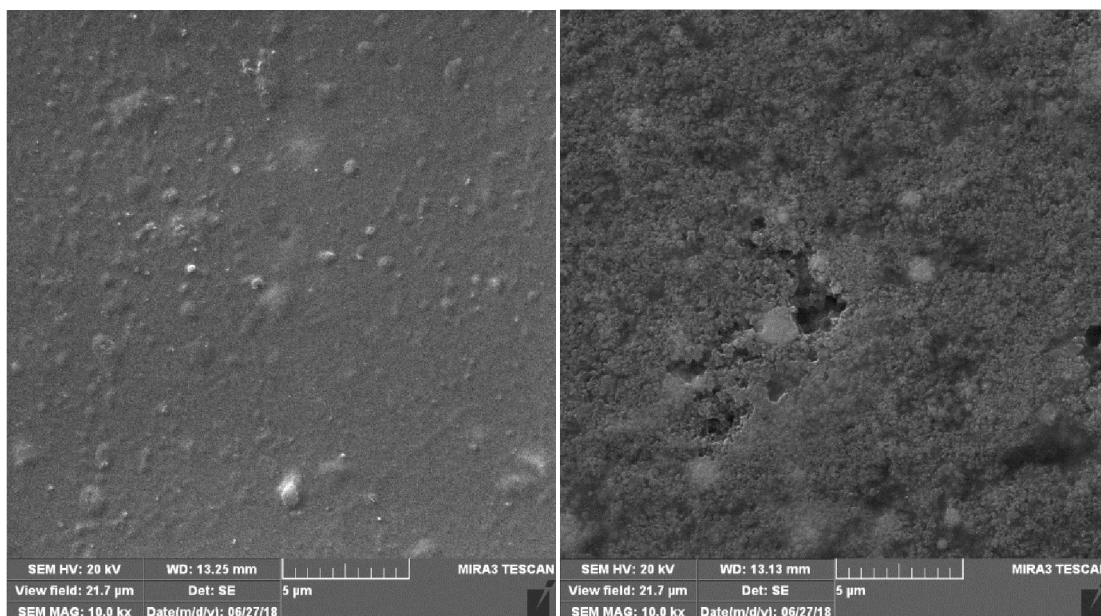
Slika 4.39 – FESEM nanokompozitne membrane EC-SrFe₁₂O₁₉

Uveličanje od 1000x pokazuje formiranje razgranatih struktura u oblasti bogatoj polimerom, što je posledica izlaganja magnetnom polju. Ova pojava prikazana je na slici 4.40. Magnetne nanočestice su predstavljene svetlom, a polimer tamnom oblašću.



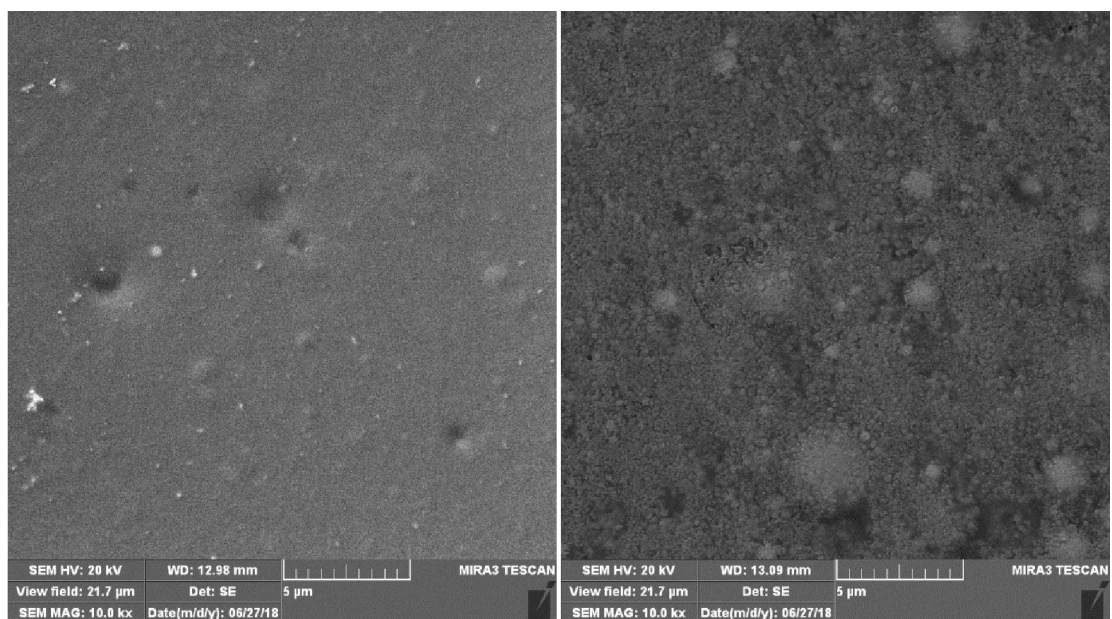
Slika 4.40 – Uveličane oblasti bogatije polimerom kod EC-10%SrFe₁₂O₁₉ (levo) i EC-20%SrFe₁₂O₁₉ (desno)

Čestice se usmeravaju prema linijama dejstva magnetnog polja na takav način da i u oblasti bogatoj polimerom postoji povezanost između njih, što pokazuje potencijal za separaciju.



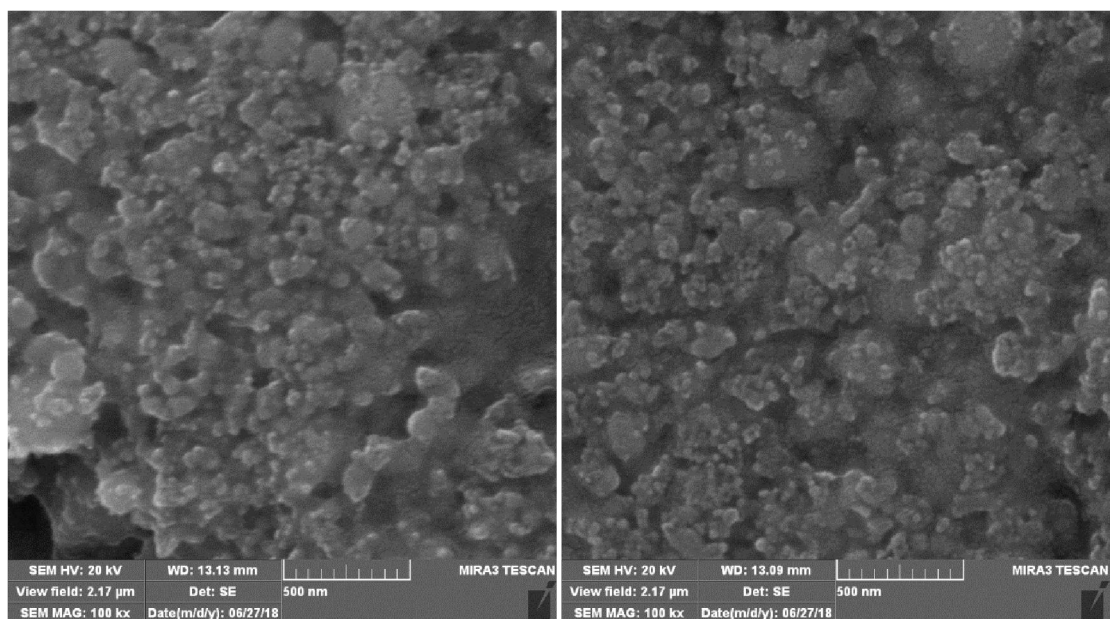
Slika 4.41 – Oblasti bogate EC (levo) i nanočesticama SrFe₁₂O₁₉ (desno) kod EC-10%SrFe₁₂O₁₉

Slike 4.41 i 4.42 prikazuju razliku između oblasti bogate polimerom i oblasti bogate nanočesticama za istu membranu.



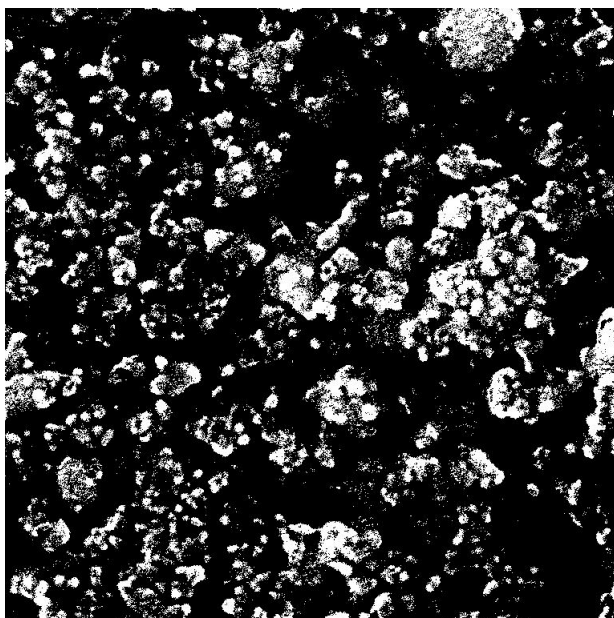
Slika 4.42 – Oblasti bogate EC (levo) i nanočesticama $SrFe_{12}O_{19}$ (desno) kod EC-20% $SrFe_{12}O_{19}$

Za potrebe softverske analize slike, korišćene su mikrofotografije dobijene uvećanjem od 50kx i 100kx.



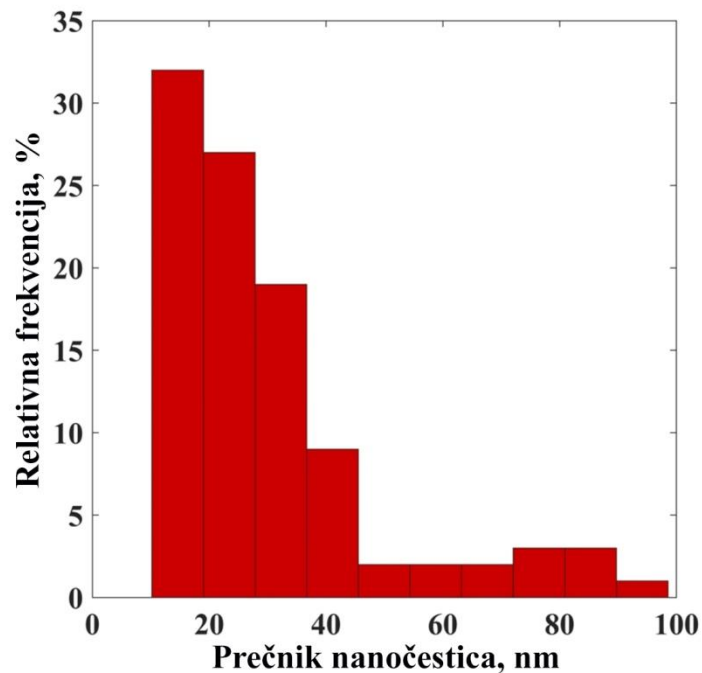
Slika 4.43 – Uvećana oblast bogata nanočesticama $SrFe_{12}O_{19}$ kod EC-20% $SrFe_{12}O_{19}$

Ilustracije radi, slika 4.43 prikazuje nanočestice i njihove aglomerate u oblasti bogatoj nanočesticama $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Maska napravljena u programu za analizu slike (*Image Pro Plus*), na osnovu koje se određuje veličina čestica, prikazana je na slici 4.44.



Slika 4.44 – Maska napravljena za određivanje veličine čestica $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

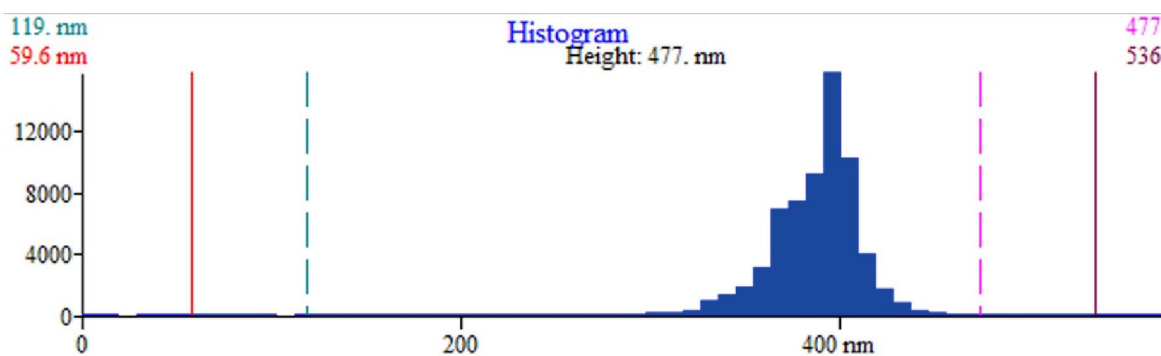
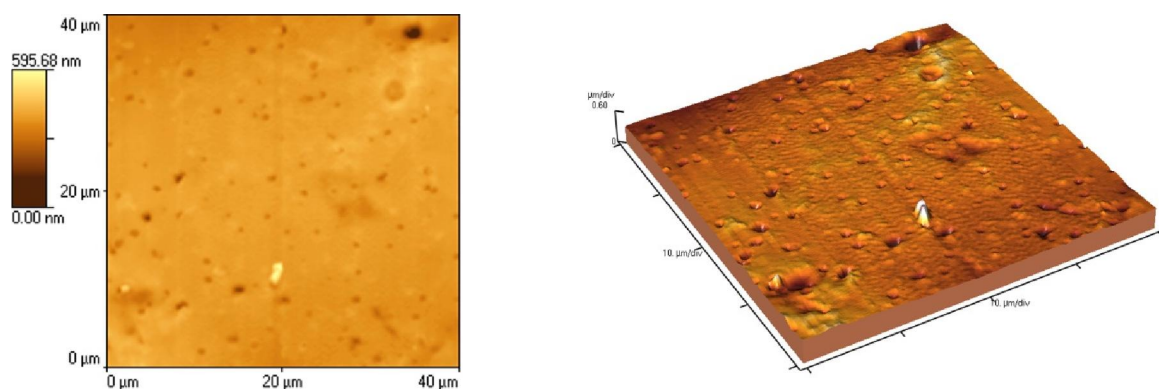
Softverska analiza se vrši identifikovanjem pojedinačnih objekata i aglomerata na osnovu kontrastnih zona. Raspodela veličine čestica prikazana je na slici 4.45. Kao što se može videti, prečnici čestica kretali su se u opsegu od 10 nm do blizu 100 nm, što je u skladu sa podacima dobijenim od strane proizvođača. Preko 90% čestica imalo je prečnike ispod 50 nm. Ovaj rezultat pokazuje veliku razliku u veličini nanočestica $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ i $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Fine nanočestice, orijentisane u magnetnom polju, mogu obezbediti zadovoljavajuća separaciona svojstva nanokompozitnih membrana EC- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.



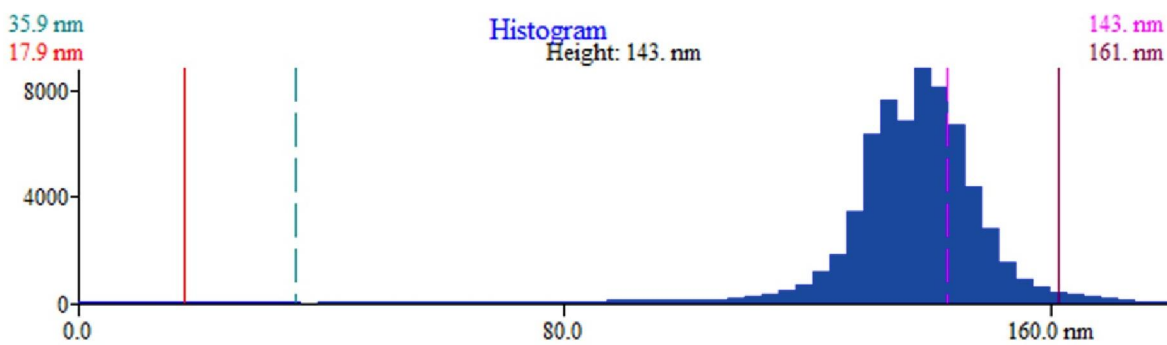
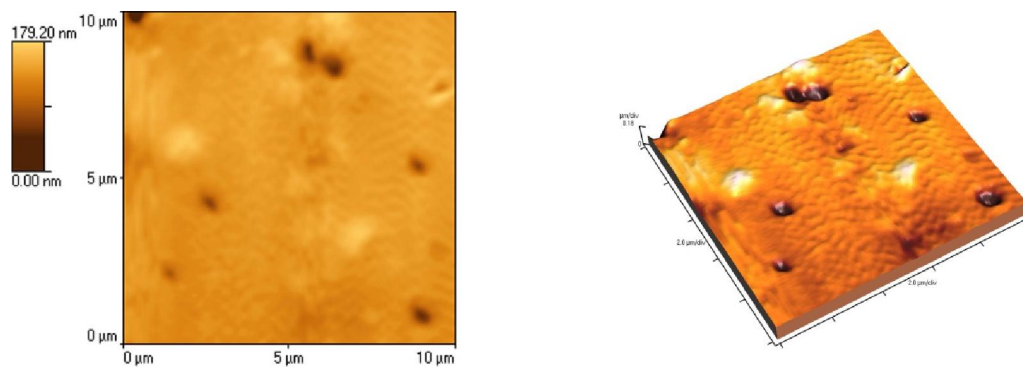
Slika 4.45 – Raspodela veličina nanočestica SrFe₁₂O₁₉

4.2.2.3 Mikroskopija atomskih sila tankih filmova čiste EC, i nanokompozitnih membrana EC-SrFe₁₂O₁₉

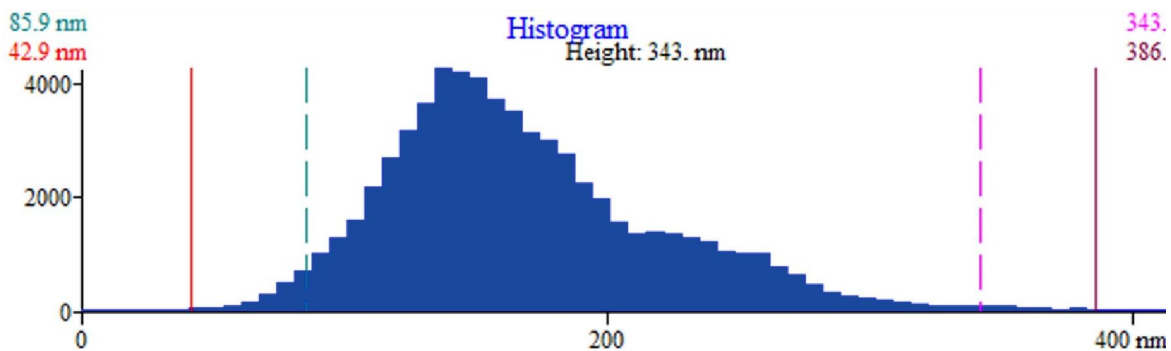
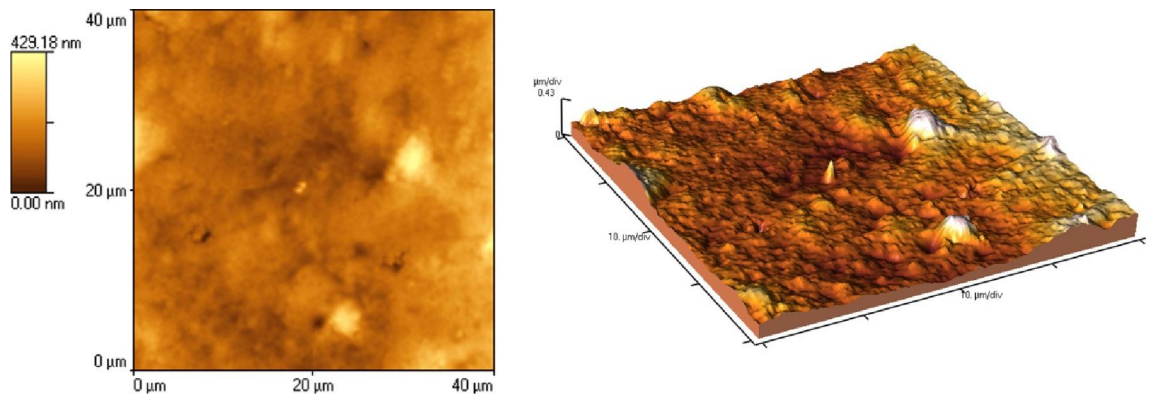
Morfologija donje površi nanokompozitnih magnetnih membrana na bazi etilceluloze sa nanočesticama stroncijum ferita proučavana je mikroskopijom atomskih sila (AFM). Na slikama 4.46-4.51 prikazane su fazne i tro-dimenzionalne slike površi uzoraka čiste EC, EC-15%SrFe₁₂O₁₉ i EC-40%SrFe₁₂O₁₉, redom, sa površinom skeniranja od 40×40μm² i 10×10 μm². Za sve uzorke je korišćen beskontaktni režim snimanja AFM mikroskopa. Kao i kod FESEM mikroskopije, tamniji regioni predstavljaju polimernu (etilceluloza), mekšu fazu, dok svetliji region predstavlja region ispunjen česticama stroncijum heksaferita, tj. domen tvrdog segmenta. Uočava se da uzorci EC-SrFe₁₂O₁₉ poseduju dvofaznu morfologiju, sastavljenu od faza tvrdih i mekih domena. Fazne AFM slike pokazuju heterogeni karakter, koji nastaje kao posledica postojanja segregacije između tvrdih i mekih segmenata unutar polimerne matrice. EC i EC-SrFe₁₂O₁₉ uzorci sa većim sadržajem nanočestica pokazuju heterogeniji karakter, zbog veće količine magnetnih čestica koje prekrivaju deo ispitavane površine. Takođe, na faznim AFM slikama se uočavaju izraženije razlike između mekih i tvrdih domena.



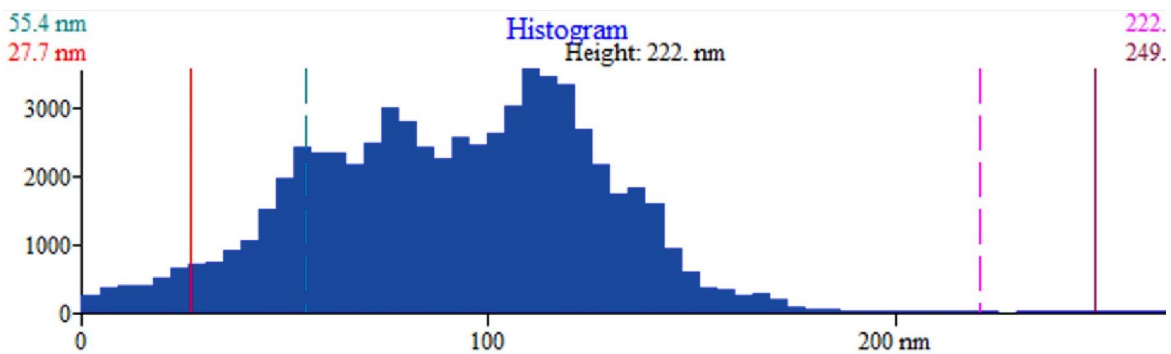
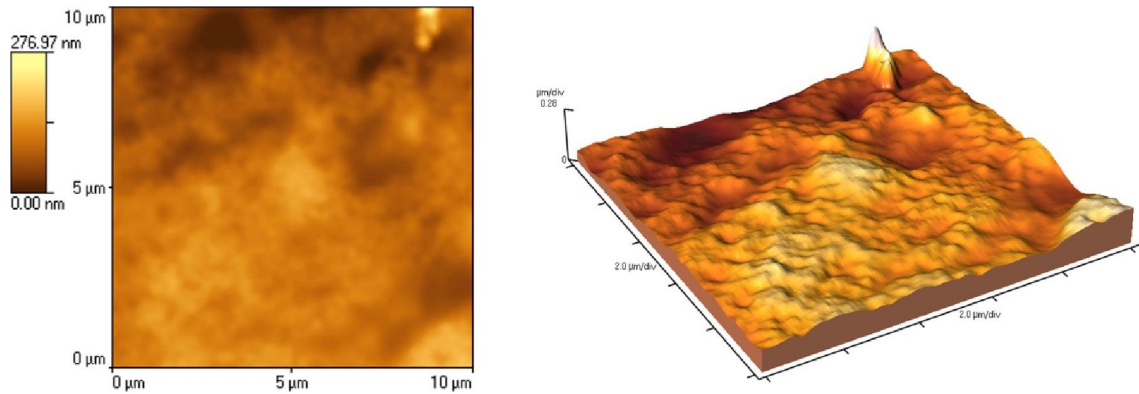
Slika 4.46 – AFM čiste EC 40×40 μm²



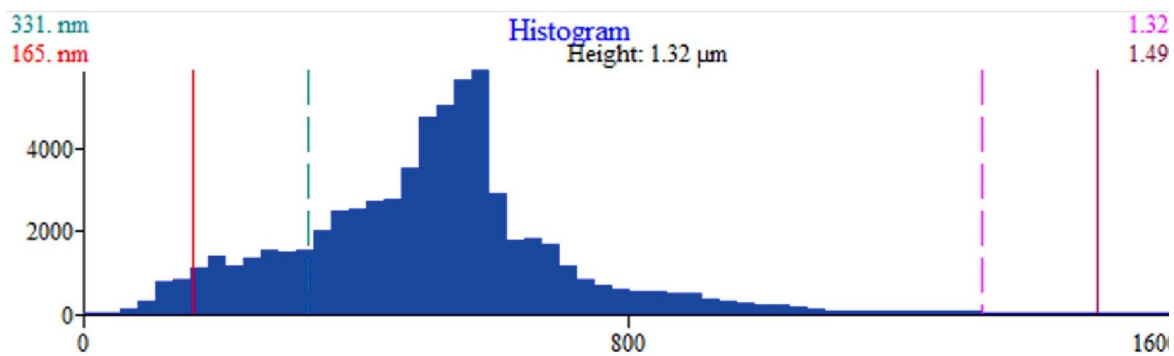
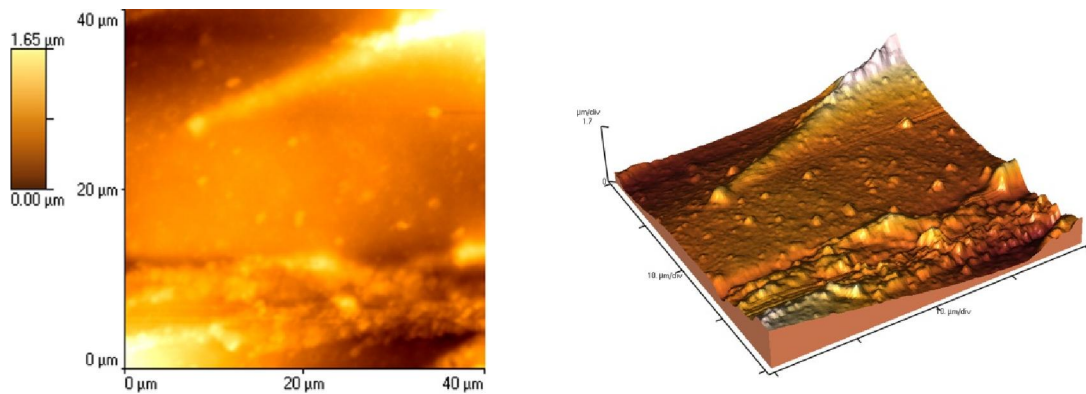
Slika 4.47 – AFM čiste EC 10×10 μm²



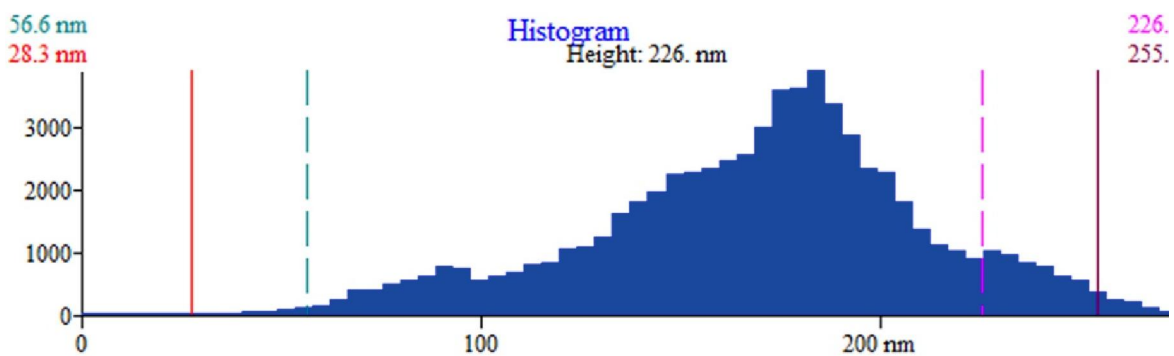
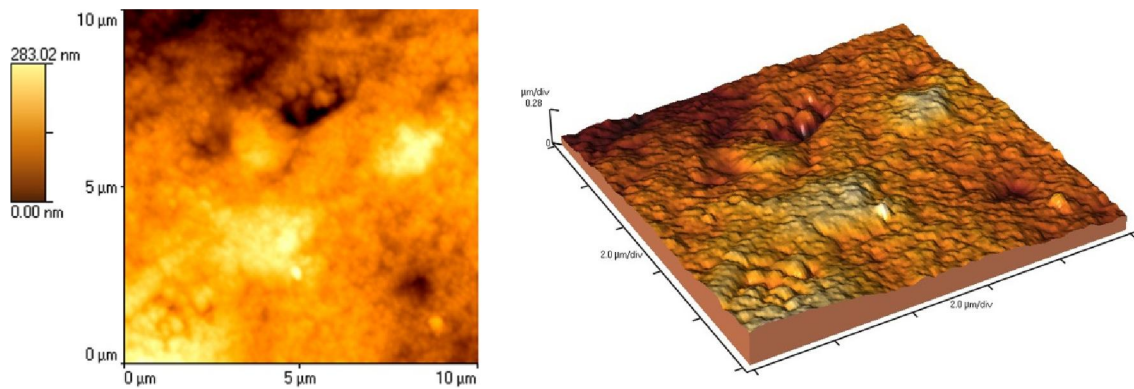
Slika 4.48 – AFM nanokompozita EC-15%SrFe₁₂O₁₉ 40 × 40 μm²



Slika 4.49 – AFM nanokompozita EC-15%SrFe₁₂O₁₉ 10 × 10 μm²



Slika 4.50 – AFM nanokompozita EC-40%SrFe₁₂O₁₉ 40 × 40 μm^2



Slika 4.51 – AFM nanokompozita EC-40%SrFe₁₂O₁₉ 10 × 10 μm^2

Tabela 4.8 prikazuje topološke podatke o membranama dobijene korišćenjem AFM analize. Proučavanjem unutrašnje strukture etil celuloznih membrana, sa i bez magnetnih nanočestica stroncijuma zaključuje se da se struktura menja sa promenom sadržaja tvrdih segmenata u uzorcima.

Tabela 4.8 – Topološki podaci dobijeni AFM analizom

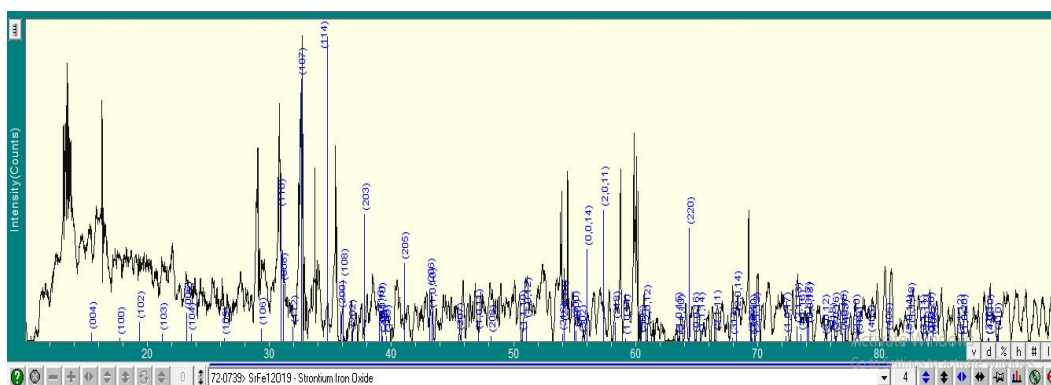
Uzorak	Rp-v (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)	Srednja visina (nm)
EC 1	595,7	25,7	18,08	391,4
EC 2	179,4	11,98	7,98	138,2
EC-Sr15	429,3	53,46	41,48	168,6
EC-Sr15	277,1	34,83	28,89	90,82
EC-Sr40	1653	201,8	145,9	510,2
EC-Sr40	283,0	41,89	32,57	173,9

Rp-v, visina vrha profila; Rq, koeficijent hrapavosti; Ra, Prosečna hrapavost

Vrednosti R_q su se kretale u opsegu od 25,7 do 201,8 nm i generalno se povećavaju sa porastom sadržaja tvrdih segmenata u uzorcima (Tabela 4.8). Iz trodimenzionog prikaza površine uzoraka i podataka iz tabele 4.8, može se pretpostaviti da porast udela nanočestica dovodi do značajnog porasta debljine nanokompozitnih membrana, što je posledica grupisanja nanočestica usled izlaganja magnetnom polju tokom procesiranja.

4.2.2.4 Rendgensko-difraktometrijska analiza (XRD) tankog filma nanokompozitne membrane EC-SrFe₁₂O₁₉

Difraktogram nanokompozitne membrane EC-SrFe₁₂O₁₉ prikazan je na slici 4.52. Slično kao i kod nanokompozita EC-BaFe₁₂O₁₉, difraktogram nanokompozita pokazuje 2 θ pikove koji potiču od čiste EC u opsegu od 10 do 20° [282].

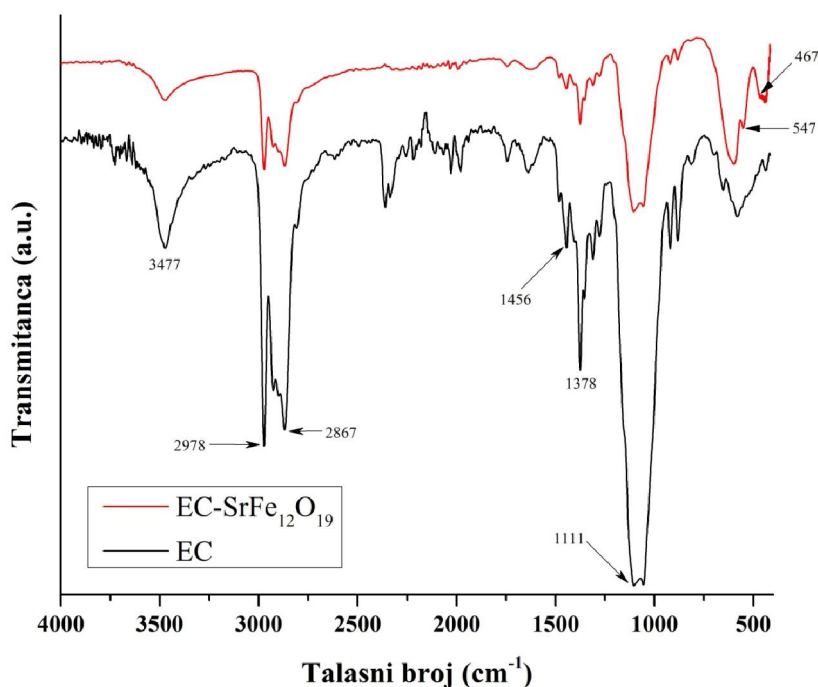


Slika 4.52 – Difraktogram nanokompozitne membrane EC-SrFe₁₂O₁₉

Pored navedenih, pojavljuju se i pikovi koji potiču od stroncijum heksa-ferita. Ovi pikovi se nalaze u opsezima od 30 do 40° i 60 do 80° [285]. Za identifikaciju struktura korišćena je kartica 72-0739.

4.2.2.5 FTIR analiza tankih filmova čiste EC, i nanokompozitne membrane EC-SrFe₁₂O₁₉

Slika 4.53 prikazuje infracrvene spektre čiste EC i nanokompozitne membrane EC-SrFe₁₂O₁₉. Spektri čiste etilceluloze i EC-SrFe₁₂O₁₉ pokazuju jasan pik na 3477 cm⁻¹, koji potiče od –OH grupa prisutnih u celulozi. Pikovi koji se javljaju u oba spektra oko 2978 i 2867 cm⁻¹ potiču od –CH₂ istežanja [283].



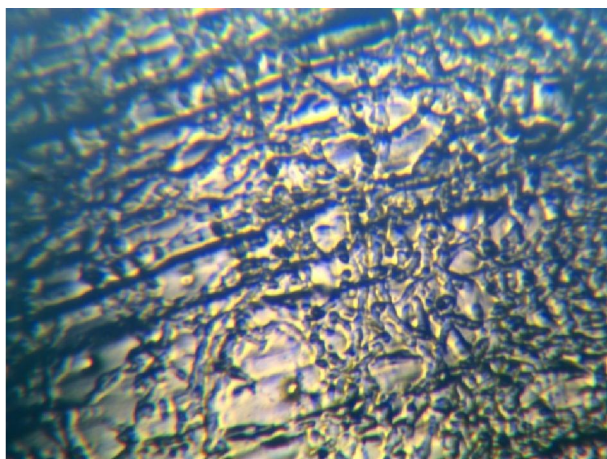
Slika 4.53 – FTIR spektri čiste EC i nanokompozitne membrane EC-SrFe₁₂O₁₉

Savijanje –CH₃ se može videti na 1378 cm⁻¹, dok se –CH₂ savijanje pojavljuje na 1456 cm⁻¹. Pik na 1111 cm⁻¹ dolazi iz C–O–C rastežanja u cikličnom etru.

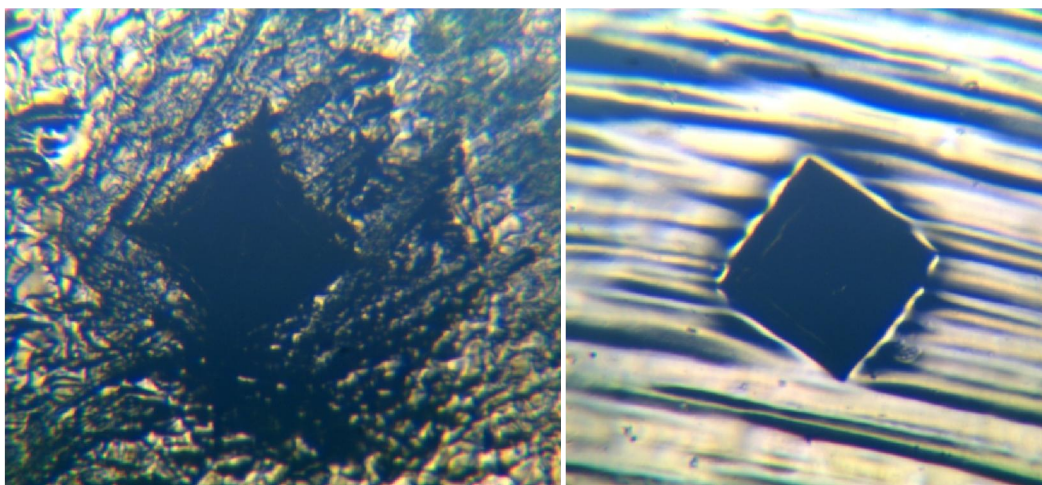
Stroncijum ferit je identifikovan sa dve karakteristične trake na 547 cm⁻¹ i 467 cm⁻¹, koje potiču od unutrašnjih vibracija istežanja metal-kiseonik (Fe↔O, Sr↔O) na tetraedarskim i oktaedarskim mestima spinelne rešetke, redom. Ove vibracije potvrđuju prisustvo heksa-ferita SrFe₁₂O₁₉ u EC [286]. Uzimajući u obzir da postoje samo suptilne razlike između dobijenih spektara EC i EC-SrFe₁₂O₁₉, može se pretpostaviti da nanočestice ostaju stabilne tokom procesiranja u polimeru.

4.2.2.6 Mikrotvrdoća tankih filmova čiste EC, i nanokompozitnih membrana EC- $SrFe_{12}O_{19}$

Slika 4.54 prikazuje oblast bogatu nanočesticama, dok se na slici 4.55 vidi otisak nastao tokom utiskivanja dijamantske piramide tokom izvođenja mikro Vickersovog testa. Merenjem je utvrđeno da su filmovi čiste EC imali vrednost mikrotvrdoće od 21 MPa, dok je dodavanjem 10% nanopraha došlo do porasta srednje vrednosti mikrotvrdoće od 10%. Uzorak sa 20% nanočestica $SrFe_{12}O_{19}$ pokazao je značajan porast mikrotvrdoće od 13%, u poređenju sa čistom EC, što ukazuje na to da je izlivanje filmova pogodna metoda za obradu tankih nanokompozitnih tankih filmova na bazi EC.



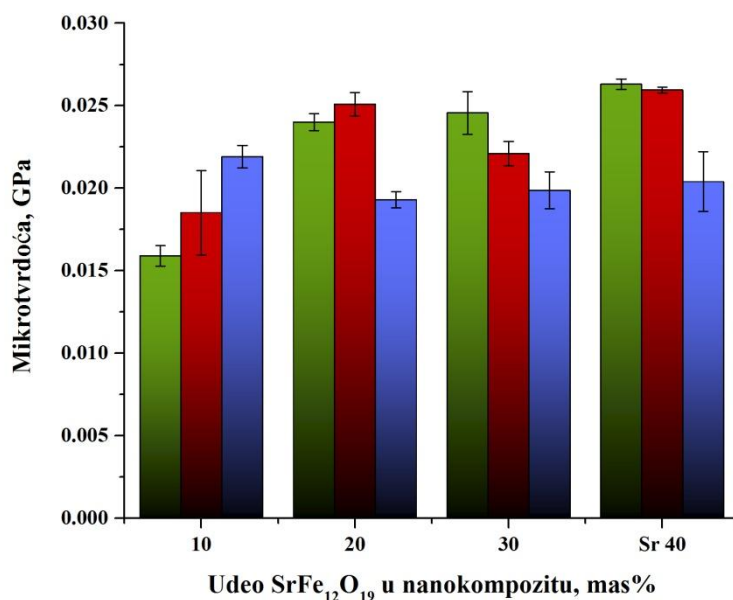
Slika 4.54 – Oblast bogata nanočesticama kod nanokompozitne membrane EC-
 $SrFe_{12}O_{19}$



Slika 4.55 – Otisci u oblastima bogatim nanočesticama (levo) i polimerom (desno)

Daljim povećanjem udela nanočestica vrednosti tvrdoće su nastavile da rasti, tako da je za 30 mas% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ vrednost iznosila 24 MPa, a za 40 mas% čak 26 MPa. Ovim rezultatima je pokazano da rast udela nanoprahova magnetisanih tokom procesiranja dovodi do značajnog poboljšanja mehaničkih svojstava nanokompozitnih membrana.

Navedene vrednosti mikrotvrdoće su srednje vrednosti od merenja na tri različita mesta. S obzirom na to da su oblasti bogate polimerom i nanočesticama razdvojene, potrebno je prikazati razliku vrednosti mikrotvrdoće za svako merenje. Ova razlika je prikazana na slici 4.56.

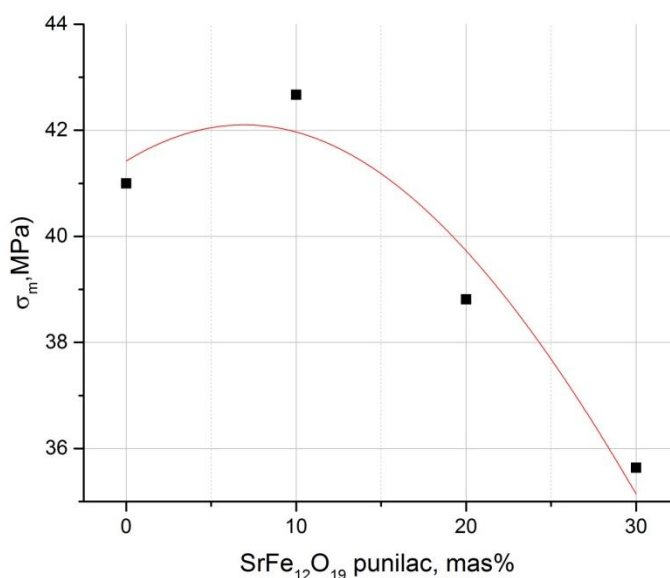


Slika 4.56 – Razlike mikrotvrdoće za svako merenje kod membrana EC- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Kao što se može videti, pri svakom merenju postoji vrednost koja je znatno niža od ostalih, što ukazuje na to da je ubodena oblast bogata polimerom. S obzirom na to da je kod prvog uzorka najniža koncentracija nanočestica, očekivano je da je veća oblast bogata polimerom, stoga su izmerene dve niže vrednosti mikrotvrdoće. Ovi rezultati ukazuju na to koliko je zapravo oblast bogata česticama tvrđa od čiste etilceluloze, kao i da se ne mogu uzeti u obzir samo srednje vrednosti tvrdoće jer ne daju ukupnu sliku o ojačavanju matrice magnetnim nanočesticama stroncijum ferita.

4.2.2.7 Ispitivanje zatezanjem tankih filmova čiste EC, i nanokompozitnih membrana EC-SrFe₁₂O₁₉

Na slikama 4.57-4.59 prikazani su rezultati dobijeni testom zatezanja. Kao što je prikazano na slici 4.57, slično kao kod EC-BaFe₁₂O₁₉, rezultati ispitivanja zatezne čvrstoće magnetnih nanokompozitnih membrana EC-SrFe₁₂O₁₉ pokazuju da sa povećanjem sadržaja SrFe₁₂O₁₉ nanopraha u EC matrici opadaju vrednosti zatezne čvrstoće, kao i vrednosti deformacije (izduženje) prikazane na slici 4.58, ali sa povećanjem sadržaja SrFe₁₂O₁₉ nanopraha u polimernoj matrici raste vrednost modula elastičnosti (slika 4.59).

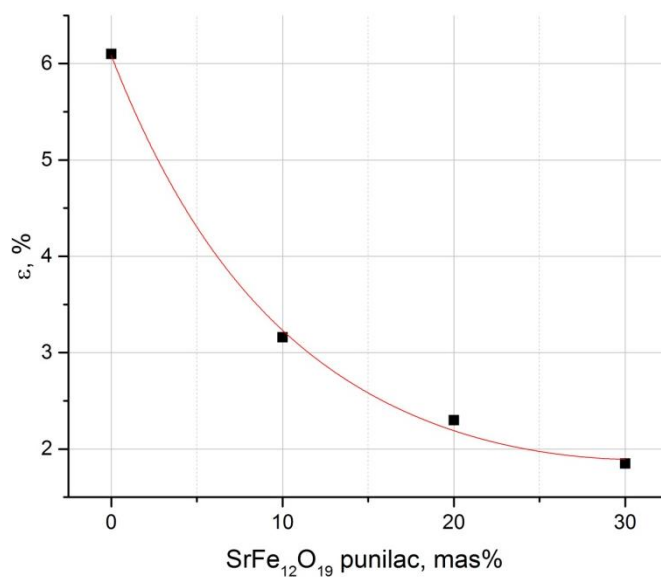


Slika 4.57 – Dijagram zavisnosti napona pri maksimalnoj sili kidanja od masenog udela SrFe₁₂O₁₉ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

Deformacija, odnosno izduženje (elongacija) pri kojem dolazi do kidanja uzorka može se predstaviti u zavisnosti od udela SrFe₁₂O₁₉ magnetnog punioca, za svaki ispitivani sastav.

Promena prekidnog izduženja sa udelom SrFe₁₂O₁₉ magnetnog praha u ispitivanom kompozitnom materijalu prikazana je na slici 4.58. Dodatkom 10 mas% nanočestica u

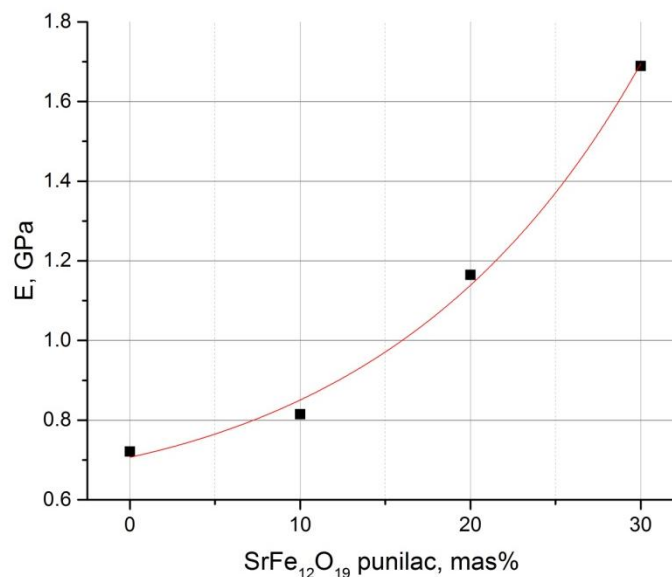
EC, izduženje je sa 6,35% opalo na 3,16%. Daljim porastom koncentracije krtih magnetnih nanočestica, elongacija opada do 1,85% za uzorak za 30 mas% SrFe₁₂O₁₉. Nagli pad izduženja ukazuje na to da već pri 10 mas% nanočestica dolazi do izražaja uticaj grupisanja nanočestica pod dejstvom magnetnog polja. Krti segmenti bogati nanočesticama SrFe₁₂O₁₉ dovode do sniženja vrednosti prekidnog izduženja.



Slika 4.58 – Dijagram zavisnosti prekidnog izduženja od masenog udela SrFe₁₂O₁₉ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

Promena modula elastičnosti sa udelom SrFe₁₂O₁₉ magnetnog praha u ispitivanom kompozitnom materijalu prikazan je slici 4.59. Kao što se može videti sa slike, vrednosti modula rastu sa porastom udela nanočestica, za 10 mas% nanočestica SrFe₁₂O₁₉, modul je porastao za 13% u odnosu na čistu EC. Dodatkom 20 mas% nanočestica, vrednost modula je porasla čak 62%, dok je za udeo od 30 mas% vrednost porasla za 135%. Slično nanokompozitu EC-BaFe₁₂O₁₉ ri istom nivou opterećenja (napona), materijal sa 30 mas% magnetnog nanočestica trpi blizu 2,5 puta manju deformaciju u odnosu na čistu EC.

Ovi rezultati pokazuju da formiranje oblasti bogatijih polimerom i oblasti bogatijih nanočesticama $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ dovodi do neznatno slabijeg ojačavanja polimerne matricu u odnosu na nanočestice $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

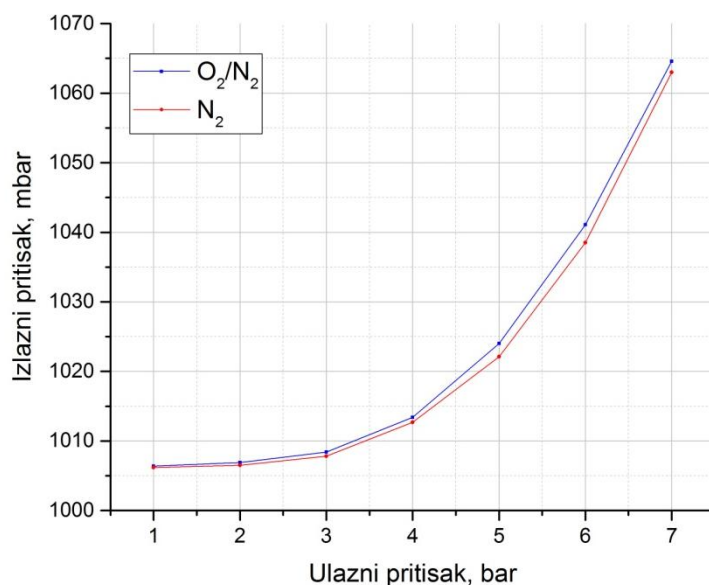


Slika 4.59 – Dijagram zavisnosti modula elastičnosti od masenog udela $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ punioca u ispitivanom kompozitnom materijalu

Kao i u slučaju nanokompozitnih membrana EC- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, rezultati i zapažanja dovode do zaključka da jednostavno izlivanje polimernih nanokompozitnih tankih filmova EC- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ rezultuje dobijanjem materijala značajno poboljšanih mehaničkih svojstava početnog materijala.

4.2.2.8 Ispitivanje permeabilnosti (propustljivosti) nanokompozitnih membrana EC-SrFe₁₂O₁₉

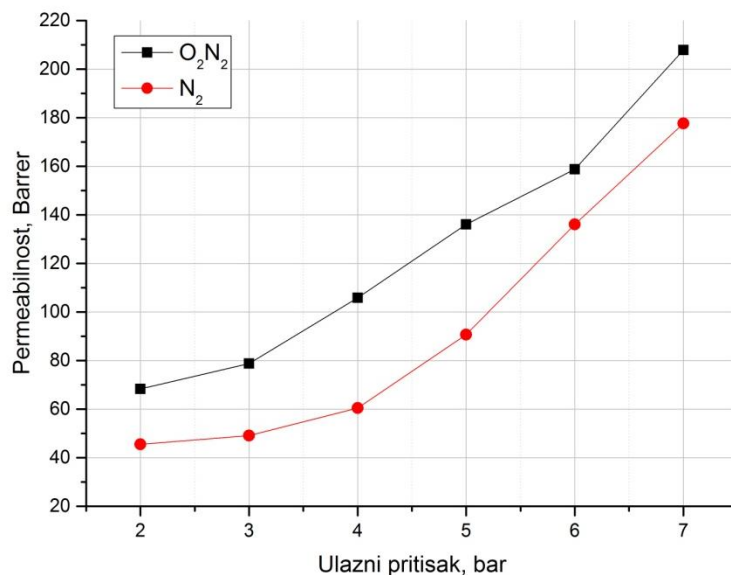
Ispitivanje propustljivosti nanokompozitnih membrana EC-SrFe₁₂O₁₉ izvedeno je sa ciljem utvrđivanja efikasnosti magnetnih nanočestica pri separaciji smeše sličnih gasova, kao što je smeša N₂/O₂. Potrebno je napomenuti da su membrane izdržale rad na visokim pritiscima, što dodatno potvrđuje rezultate mehaničkih analiza, koje su ukazale na značajno ojačanje matrice EC ubacivanjem magnetnih nanočestica SrFe₁₂O₁₉. Na osnovu razlike pritiska na ulazu i izlazu iz membrane, korišćenjem jednačina izračunate su vrednosti permeabilnosti membrane.



Slika 4.60 – Promena izlaznog pritiska sa ulaznim pritiskom za smešu N₂/O₂

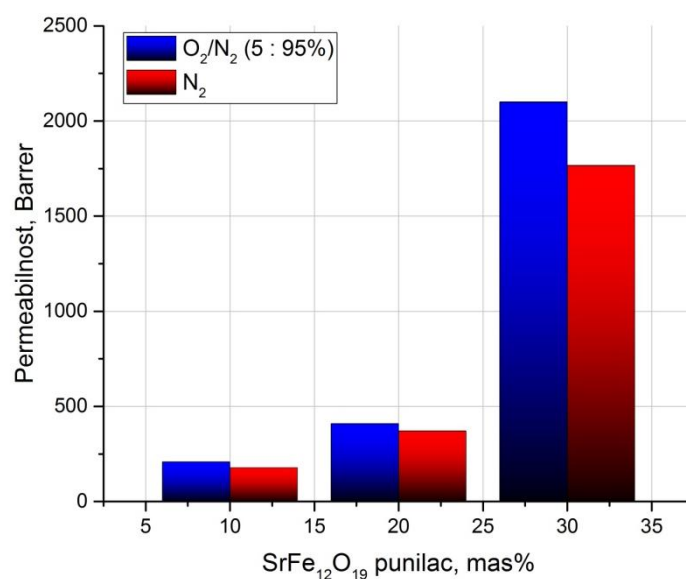
Slika 4.60 prikazuje promenu vrednosti izlaznog pritiska smeše N₂/O₂ (95%:5%), kao i promenu vrednosti izlaznog pritiska čistog N₂ sa porastom ulaznog pritiska pri testiranju reprezentativne nanokompozitne membrane sa 30 mas% nanočestica SrFe₁₂O₁₉. Kao što se može uočiti sa slike 4.60, povećanje ulaznog pritiska dovodi do povećanja izlaznog pritiska kod smeše kiseonika i azota, kao i kod čistog azota. Permeabilnosti su izračunate korišćenjem jednačina (6) i (7) i poglavlja 2.2.1 u Teorijskom delu. Vrednosti permeabilnosti kretale su se u opsegu od oko 250 Barrer do 2100 Barrer i svrstavaju nanokompozitne membrane u rang izuzetno efikasnih membrana [287]. Kod

serije membrana sa 10 mas% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, došlo je do porasta permeabilnosti sa porastom ulaznog pritiska, što može ukazati na to da membrane sa nižim udelom nanočestica, nisu predviđene za rad na višim pritiscima. Slika 4.61 prikazuje promenu permeabilnosti sa ulaznim pritiskom za pomenutu membranu.



Slika 4.61 – Promena permeabilnosti sa ulaznim pritiskom za membranu sa 10 mas% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Poređenjem vrednosti permeabilnosti za smešu N_2/O_2 i čist N_2 , uočava se značajna razlika za membrane istih koncentracija nanočestica. Permeabilnosti svih membrana su veće za smešu N_2/O_2 , što ukazuje na to da membrane vrše separaciju. S obzirom na to da je početni odnos $\text{N}_2:\text{O}_2$ iznosio 95%:5%, a odnosi permeabilnosti za smešu i čist azot odudaraju od početnog odnosa, pretpostavlja se da je izlazna smeša obogaćena kiseonikom.



Slika 4.62 – Promena permeabilnosti za smešu N₂/O₂ i čist N₂ sa udelom nanočestica SrFe₁₂O₁₉

Radi boljeg uvida u razliku između permeabilnosti za smešu N₂/O₂ i za čist N₂, na slici 4.62 prikazana je promena permeabilnosti sa koncentracijom nanočestica za smešu i čist azot. Uočava se značajna razlika za svaku koncentraciju magnetnih nanočestica SrFe₁₂O₁₉.

Rezultati dobijeni analizom permeabilnosti ukazuju na to da procesiranje nanokompozitnih magnetnih membrana jednostavnim izlivanjem filmova, rezultuje dobijanjem membrana visokih separacionih mogućnosti. Iz svega navedenog, može se zaključiti da procesirane nanokompozitne membrane EC-SrFe₁₂O₁₉ pokazuju visok potencijal za korišćenje pri separaciji smeše N₂/O₂, jer pored separacionih, pokazuju i dobra mehanička svojstva, što će im omogućiti primenu pri visokim pritiscima.

5. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije predstavljeni su rezultati istraživanja izvedenih sa ciljem procesiranja novih efikasnih nanokompozitnih magnetnih membrana za separaciju gasova, kao i polimernih membrana za uklanjanje jona teških metala iz vode. Prvi deo istraživanja obuhvatio je rezultate eksperimenata vezanih za procesiranje i karakterizaciju asimetričnih membrana bazirane na poli (etar sulfonu) (PES) i hidrogelu AMPS. Proces fazne inverzije za pripremu membrana je modifikovan umešavanjem AMPS i agensa za umrežavanje u rastvor PES, izlaganjem nastalog filma UV zračenju radi polimerizacije monomera i potapanja ozračenog filma u vodeno kupatilo za indukciju faznog razdvajanja. Na ovaj način je dobijen negativno naelektrisan hidrogel zatvoren unutar mikroporozne PES membrane. Centralni kombinovani dizajn je korišćen sa ciljem odabira optimalnog sastava membrane za ispitivanje sorpcije teških metala. Utvrđeno je da najveći prinos polimerizacije AMPS od 86% i kapacitet razmene jona pokazuje serija membrana sa 17 mas% PES (MSH4), što se smatra veoma visokom konverzijom. Ispitivanjem zatezanjem pokazano je da je MSH4 serija pokazala i značajno bolja mehanička svojstva u odnosu na ostale uzorke. Pretpostavlja se da od te koncentracije počinje da dominira mehanizam loma karakterističan sa termoplastični polimer PES, ukazujući na to da ovaj sastav u membrani nudi optimalna mehanička svojstva. FESEM analiza korišćena za ispitivanje morfologije membrana potvrdila je formiranje asimetrične ultrafine hibridne strukture sa mrežom submikronskih čestica ugrađenih u mikroporoznu PES podršku. Takođe, pokazano je da su membrane bile sačinjene od gornjeg, gušćeg sloja, i donjeg, poroznijeg sloja bogatog hidrogelom. Statistička analiza FESEM slika pokazala je da raspon veličine pora obezbeđuje dostupnost aktivnih centara membrane metalnim katjonima, obećavajući visok adsorpcioni kapacitet. FTIR-ATR analiza potvrdila je da prisustvo PES i umrežene faze hidrogela na obe površine membrane. Kinetika sorpcije teških metala pomoću membrana na bazi PES i hidrogela modelovana je korišćenjem adaptiranog IPD modela. Utvrđeno je da su brzine sorpcije bile znatno veće kada je donja, porozna, površina membrane bila izložena rastvoru za ispitivanje, u poređenju sa slučajem kada je rastvoru bila izložena gornja, gusta površina. Kada je donja površina membrane je bila izložena

rastvoru za ispitivanje koeficijenti difuzije su bili 2 do 3 puta veći od komercijalnih jonoizmenjivačkih smola. Poluempirijska Lengmirova jednačina uspešno je iskorišćena za modelovanje ravnotežne sorpcije teških metala. Analizom adsorpcionog kapaciteta utvrđeno je da donji, porozni sloj membrane, bogatiji hidrogelom, pokazuje daleko veći kapacitet u poređenju sa gornjim slojem membrane, bogatijim PES. Za određivanje modela kinetike sorpcije korišćena je metoda normalizovanog vremena. Eksperimentalni rezultati adsorpcije otkrili su da se adsorpcija na donjem delu membrane odvija po modelu kinetike prvog reda (R2), dok je model reakcije kontrolisane graničnim uslovima faze bila u skladu sa kinetikom adsorpcije na gornjoj površini membrane. Membrane dobijene modifikovanim postojećim postupcima pokazuju da je kontrolom udela PES u odnosu na slabiji hidrogel moguće prevladati tipična slaba mehanička svojstva hidrogelova, uz ostvarenje visok adsorpcionog kapaciteta.

U drugom delu istraživanja predstavljeni su rezultati eksperimenata vezanih za procesiranje i karakterizaciju magnetnih nanokompozitnih membrana na bazi polimera etil celuloze i magnetnim nanočesticama $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ i $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Magnetne nenokompozitne membrane su procesirane jednostavnom metodom izlivanja tankih filmova iz rastvora umešanih feritnih nanočestica i polimera, uz izlaganje slabom magnetnom polju, sa ciljem orijentisanja nanočestica. Cilj je bio napraviti nanokompozitne membrane značajno poboljšanih mehaničkih svojstava u poređenju sa čistom polimernom matricom, kao i ostvarivanje separacije smeše N_2/O_2 , sa ciljem obogaćivanja smeše kiseonikom. SQUID analiza nanočestica $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ i $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ korišćena za određivanje remanence i koercitivnosti pokazala je da su ove vrednosti bile ispod očekivanih za $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, dok su za $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ bile zadovoljavajuće. Jedno od mogućih objašnjenja niskih vrednosti remanence i koercitivnosti nanočestica $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ odnosi se na veličinu čestica nanopraha, odnosno kristalnih zrna. Na smanjenje vrednosti koercitivnosti mogu da utiču i površinski defekti, koji mogu da doprinesu povećanju površinskih demagnetizacionih polja, kao i defekti u strukturi i na granicama zrna koji mogu da budu centri za nukleaciju inverznih domena. Veličina čestica (kristala) i broj defekata u strukturi ili na površini obično su vezani za postupak pripreme, pa se može pretpostaviti da je to jedno od objašnjenja za dobijeni rezultat. Istraživanjem morfologije korišćenjem FESEM analize otkriveno je da se nanočestice

BaFe₁₂O₁₉ ne orijentišu dejstvom magnetnog polja tokom procesiranja, već ostaju nasumično dispergovane u polimernoj matrici, što je u skladu sa očekivanjima nakon izvršene analize njihovih magnetnih svojstava. Nanočestice SrFe₁₂O₁₉ su se orijentisale i grupisale tako da su se izdvojile oblasti bogate polimerom i oblasti bogate magnetnim nanočesticama. Prosečna veličina nanočestica BaFe₁₂O₁₉ iznosila je oko 75 nm, dok su vrednosti za SrFe₁₂O₁₉ bile niže i iznosile su oko 27 nm. Pokazano je da su nanočestice imale tendenciju da grade aglomerate koji su submikronskih dimenzija, što otvara mogućnost ubacivanja visoke koncentracije čestica u nanokompozit, uz postizanje zadovoljavajućih mehaničkih svojstava. Infracrvena spektroskopija je dokazala da nanočestice BaFe₁₂O₁₉ i SrFe₁₂O₁₉ ostaju stabilne u EC tokom procesiranja, što ukazuje na to da je izlivanje rastvora odgovarajuća tehnika za pripremu nanokompozitnih tankih filmova. Test mikrotvrdoće mikro Vickers metodom pokazao je značajno povećanje vrednosti tvrdoće sa porastom udela nanočestica u EC-BaFe₁₂O₁₉ i EC-SrFe₁₂O₁₉, što dalje pokazuje da je odabrana tehnika procesiranja odgovarajuća. Ispitivanje membrana zatezanjem pokazalo je visok porast modula elastičnosti nanokompozitne membrane sa porastom koncentracije nanočestica kod oba nanokompozita. Za koncentracije od 30 mas%, porast je bio do 145% u odnosu na čistu EC, što se smatra izuzetnim mehaničkim ojačanjem. Uređaj za merenje razlike pritiska smeše gasova N₂/O₂ pokazao je porast pritiska nakon prolaska kroz magnetne nanokompozitne membrane. Permeabilnost membrana rasla je sa porastom udela nanočestica od 120 Barrer za 10 mas%, do 2100 Barrer za 30 mas%. Navedene analize i poređenje rezultata svih procesiranih membrana pokazuju da je MSH4 serija membrana odličan kandidat za korišćenje u procesima gde se zahteva uklanjanje jona teških metala iz vode, dok su nanokompozitne membrane EC-SrFe₁₂O₁₉ izvrsni kandidati za separaciju gasova. Iako procesiranje, mogućnost ubacivanja visokog sadržaja magnetnih nanočestica uz kontinualno poboljšanje mehaničkih svojstava podstiču dalja istraživanja za njihovu potencijalnu primenu u oblasti membranske tehnologije.

Literatura:

- [1] H. Strathmann, *J. Memb. Sci.* 9 (1981) 121-189.
- [2] M. H. V. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic, Dordrecht, the Netherlands, 1996.
- [3] Z. Dai, L. Ansaloni, L. Deng, *Green Energy Environ.* 1 (2016) 102-128.
- [4] S. Loeb, S. Sourirajan, *Adv. Chem. Ser.* 38 (1963) 117-132.
- [5] B. S. Lalia, V. Kochkodan, R. Hashaikh, N. Hilal, *Desalination*, 326 (2013) 77-95.
- [6] G.Z. Cao, J. Meijerink, H.W. Brinkman, A.J. Burggraaf, *J. Memb. Sci.* 83 (1993) 221–235.
- [7] B. F. K. Kingsbury, K. Li, *J. Memb. Sci.* 328 (2009) 134–140.
- [8] X. Liu, Q. Zhang, H. Zhang, Y. Jiang, Y. He, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 2594–2597.
- [9] T. Tsuru, T. Hino, T. Yoshioka, M. Asaeda, *J. Memb. Sci.* 186 (2001) 257–265.
- [10] C. Wang, L. Ling, Y. Huang, Y. Yao, Q. Song, *Carbon* 84 (2015) 151–159.
- [11] C. C. Wei, O. Y. Chen, Y. Liu, K. Li, *J. Memb. Sci.* 320 (2008) 191–197.
- [12] C. C. Wei, K. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3446–3452.
- [13] W. Deibert, M. E. Ivanova, S. Baumann, O. Guillon, W. A. Meulenber, *J. Memb. Sci.* 543 (2017) 79–97.
- [14] N.A. Al-Mufachi, N.V. Rees, R. Steinberger-Wilkens, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 47 (2015) 540-551.
- [15] N. W. Ockwig, T. M. Nenoff, *Chem. Rev.* 107 (2007) 4078–4110.
- [16] S.A. Steward, *Review of Hydrogen Isotope Permeability through Materials*. U.S. Department of Commerce, Lawrence Livermore National Lab.: Livermore, CA, 1983.
- [17] M. D. Dolan, N. C. Dave, A. Y. Ilyushechkin, L. D. Morpeth, K. G. McLennan, *J. Membr. Sci.* 285 (2006) 30–55.
- [18] S. Sarker, D. Chandra, M. Hirscher, M. Dolan, D. Isheim, J. Wermer, D. Viano, M. Baricco, T. J. Udovic, D. Grant, *Appl. Phys. A*, 122 (2016) 168:1–168:9.

- [19] S. Hara, N. Hatakeyma, N. Itoh, H.-M. Kimura, A. Inoue, *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 149–156.
- [20] S. Hara, K. Sakaki, N. Itoh, H.-M. Kimura, K. Asami, A. Inoue, *J. Membr. Sci.* 164 (2000) 289–294.
- [21] S. Hara, N. Hatakeyma, N. Itoh, H.-M. Kimura, A. Inoue, *Desalination* 144 (2002) 115–120.
- [22] S.-I. Yamaura, Y. Simpo, H. Okouchi, M. Nishida, O. Kajita, A. Inoue, *Mater. Trans.* 45 (2004) 330–333.
- [23] H. Kimura, A. Inoue, S.-I. Yamaura, K. Sasamori, M. Nishida, Y. Shinpo, H. Okouchi, *Mater. Trans. JIM.* 44 (2003) 1167–1171.
- [24] O. Palumbo, F. Trequattrini, M. Hulyalkar, S. Sarker, N. Pal, D. Chandra, T. Flanagan, M. Dolan, A. Paolone, *Membranes* 6 (2016) 48-59.
- [25] J. Xu, J. Niu, Z. Zhang, W. Ge, C. Shang, Y. Wang, *JOM* 68 (2016) 682-691.
- [26] H.-W. Li, Y. Yan, S.-I. Orimo, A. Züttel, C. M. Jensen, *Energies* 4 (2011) 185-214.
- [27] D.E. Sanders, Z.P. Smith, R.L. Guo, L.M. Robeson, J.E. McGrath, D.R. Paul, B.D. Freeman, *Polymer*, 54 (2013) 4729-4761.
- [28] C.H. Lau, P. Li, F. Li, T.S. Chung, D.R. Paul, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 740–766.
- [29] P. M. Budd, N. B. McKeown, *Polym. Chem.* 1 (2010) 63–68.
- [30] Y. Yampolskii, *Macromolecule* 45 (2012) 3298–3311.
- [31] J. Geens, K. Peeters, B. Van der Bruggen, C. J. Vandecasteele, *J. Membr. Sci.* 255 (2005) 255–264.
- [32] S. K. Nataraj, K. M. Hosamani, T. M. Aminabhavi, *Desalination* 249 (2009) 12 –17.
- [33] A. Rahimpour, M. Jahanshahi, N. Mortazavian, S.S. Madaeni, Y. Mansourpanah, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 1657 –1663.
- [34] I. Cabasso, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1990, pp. 598-605.
- [35] M. H. V. Mulder, *Membranes in Bioprocessing: Theory and applications*, Chapman & Hall, London, 1993, pp. 13-54.

- [36] M. Chanda, *Advanced Polymer Chemistry: A Problem Solving Guide*, Marcel Dekker Inc New York, NY. 200.
- [37] D.R. Askeland, P.P. Fulay, *Essentials of Materials Science and Engineering*, Cengage Learning, Toronto, Canada, 2009.
- [38] H. F. Brinson, L. C. Brinson, *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity An Introduction*, Springer, New York, 2015.
- [39] B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, T. Van Gestel, W. Doyen, R. Leysen, *Environ. Prog.* 22 (2003) 46-56.
- [40] H. Strathmann, L. Giorno, E. Drioli, *An introduction to membrane science and technology*. CNR Publisher, Roma, 2006.
- [41] H. Strathmann, L. Giorno, E. Drioli, *Basic aspects in polymeric membrane preparation*, in *Comprehensive membrane science and engineering*, Elsevier BV, 2010. pp. 91-111.
- [42] S. Pereira Nunes, K. V. Peinemann, *Membrane technology in the chemical industry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2001.
- [43] P. Pandey, R. S. Chauhan, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 853-893.
- [44] A. F Ismail, W. Lorna, *Sep. Purif. Technol.* 27 (2002) 173-194.
- [45] D.M. Warsinger, S. Chakraborty, E.W. Tow, M.H. Plumlee, C. Bellona, S. Loutatidou et al. *Prog. Polym. Sci.* 81 (2018) 209–237.
- [46] E. A. Kamoun, E.-R. S. Kenawy, X. Chen, *J. Adv. Res.* 8 (2017) 217–233.
- [47] Q. Yang, N. Adrus, F. Tomicki and M. Ulbricht, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 2783-2811.
- [48] O. Güven, M. Şen, E. Karada, D. Saraydin, *Radiat. Phys. Chem.* 56 (1999) 381–386.
- [49] D. Buenger, F. Topuz, J. Groll, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 1678– 1719.
- [50] O. Ozay, S. Ekici, Y. Baran, N. Aktas, N. Sahiner, *Water Res.* 43 (2009) 4403–4411.
- [51] B. L. Rivas, C. Muñoz, L. Leiton, S. A. Pooley, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 586–591.
- [52] M. Gomes, H. Azevedo P., Malafaya, S. Silva, J. Oliveira, G. Silva, R. Sousa, J. Mano, R. Reis, *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*, Elsevier Inc. 2013, pp. 385-425.

- [53] R. Ghadi, A. Jain, W. Khan, A.J. Domb, Wound Healing Biomaterials, Elsevier Inc. 2016. pp 203-225.
- [54] S. Trombino, T. Poerio, T. Ferrarelli, M.V. Mauro, C. Giraldi, L. Giorno, R. Cassano, Polym. Int. 64 (2015) 344–351.
- [55] A. Kumar, R.K. Gupta, Fundamentals of Polymer engineering, Marcel Dekker, Inc. New York, NY. pp. 487-523.
- [56] K. P. Menard, Dynamic mechanical analysis: a practical introduction, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2008. pp 71-93.
- [57] M. Plavšić, Polimerni materijali: nauka i inženjerstvo, Naučna knjiga, Beograd, 1996.
- [58] W.D. Callister Jr., D. G. Rethwisch, Materials Science and Engineering: An Introduction, John Wiley & Sons, Inc, New York, 2007.
- [59] T. K. L. Meyvis, B. G. Stubbe, M. J. Van Steenberg, W. E. Hennink, S. C. De Smedt, J. Demeester, Int J Pharm 244 (2002) 163-168.
- [60] A. K. Kaw, Mechanics of Composite Materials, CRC Press, Boca Raton, 2005.
- [61] D. D. L. Chung, Composite Materials: Science and Applications, Springer-Verlag London, 2010. pp 1-34.
- [62] J. N. Reddy, Mechanics of Laminated Composite Plates and Shells: Theory and Analysis, CRC Press, Boca Raton, 2003.
- [63] R. Aleksić, I. Živković, P. Uskoković, Kompozitni materijali, TMF Beograd, 2015.
- [64] V. Radojević, R. Aleksić, Mehanička svojstva materijala, TMF Beograd, 2015.
- [65] C. Shi, Y. L. Mo, Engineering Materials for Technological Needs, vol. 1, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore, 2004.
- [66] V. Y. Topolov, C. R. Bowen, Electromechanical Properties in Composites Based on Ferroelectrics, Springer-Verlag, London, 2009. pp. 101-121.
- [67] D. Hull, T. W. Clyne, An introduction to composite materials, Cambridge University Press, 2012.
- [68] R. Pal, Rheology of Particulate Dispersions and Composites, CRC Press, Boca Raton, 2006.
- [69] K. Niihara, J.Ceram. Soc. Jpn, 99 (1991) 974-982.

- [70] R.M. Jones, *Mechanics of composite materials*, CRC Press, Philadelphia, 1999.
- [71] N.L. Hancoxs, *Impact behaviour of fibre-reinforced composite materials and structures*, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 2000. pp. 1-32.
- [72] P. W. Morgan, *Polymer Reviews*, Vol. 10, Wiley, New York, 1965. pp. 19–64.
- [73] W. J. Lau, A. F. Ismail, N. Misdan, M. A. Kassim, *Desalination* 287 (2012) 190-199.
- [74] A. Prakash Rao, N. V. Desai, R. Rangarajan, *J. Membr. Sci.* 124 (1997) 263-272.
- [75] T. S. Chung, L.Y. Jiang, S. Kulprathipanja, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 483–507.
- [76] C.A Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish, *Fuel* 96 (2012) 15–28.
- [77] C.V. Funk, D.R.E. Lloyd, *J. Membr. Sci.* 313(2008) 224–231.
- [78] V. Burganos, *MRS Bulletin*, 24 (1999) 19-22.
- [79] N. Li, *Separation and Purification Technology*, Marcel Dekker Inc., New York 1992.
- [80] L. Mir, S. L. Michaels, V. Goel, *Membrane Handbook*, Springer US, New York, 1992. pp 480-505.
- [81] W. Eykamp, *Membrane Separation Technology: Principles and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1995. pp. 1-43.
- [82] H. L. Fleming, C. S. Slater, *Membrane Handbook*, pringer US, New York, 1992. pp 132-159.
- [83] C.J.D. Fell, *Membrane Separation Technology: Principles and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1995. pp. 113-142.
- [84] E. Williams, D. Bhattacharyya, R. J. Ray and S. B. McCray, *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992. pp. 312-354.
- [85] Z. Amjad, *Reverse osmosis: membrane technology, water chemistry & industrial applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.
- [86] R. W. Baker and J. G. Wijmans, *Two stage membrane process and apparatus*, US Patents 5,256,295 and 5,256,296, 1993.
- [87] G. Jonsson, *Synthetic membanes: Science, Engineering and Applications*, D. Reidel Publishing, Dordrecht, Holland, 1986. pp. 625-646.

- [88] S. B. Kessler and E. Klein, Membrane Handbook, Springer US, New York, 1992. pp. 206-211.
- [89] Market Report: Global Membrane Technology Market, <http://www.acmite.com/marketreports/materials/global-membrane-technology-market.html>, Decembar, 2013.
- [90] H. Bruschke, Pure & App. Chem. 67 (1995) 993-1002.
- [91] Y. Tanaka, Ion exchange membranes: Fundamentals and applications, Elsevier, 2015.
- [92] F. Lipnizki, Membranes for food applications, ed. by: K.V. Peinemann, S.P. Nunes, L. Giorno, Wiley-VCH, New York, 2010, p 1-24.
- [93] M. T. Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari, Desalination 235 (2009) 199-244.
- [94] M. Cheryan, Ultrafiltration Handbook, CRC Press, Boca Raton, 1986.
- [95] L. Mir, S.L. Michaels, V. Goel, Cross-flow microfiltration: applications, design and cost, Van Nostrand, Reinhold, New York, 1992, pp. 571-594.
- [96] R. Bhave, Inorganic membranes: Synthesis, Characteristics and Applications, Van Nostrand Reinhold, Netherlands, 1991, pp 10-63.
- [97] K. Matsumoto, S. Katsuyama, H. Ohya, J. Fermentation Technol. 65 (1987) 77-83.
- [98] S.L. Michaels, Chem. Eng. 96 (1989) 84-91.
- [99] R. H. Davis, Membrane Handbook, Springer US, New York, 1992, pp. 480-505.
- [100] H. Strathmann, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2005.
- [101] W. Eykamp, Membrane Separation Technology: Principles and Applications, Elsevier, Amsterdam, 1995, pp 1-43.
- [102] A. Gaveau, Clémence Coetsier, Christine Roques, Patrice Bacchin, Etienne Dague, Christel Causserand, J. Memb. Sci. 523 (2017) 446–455.
- [103] L. Keulen, L.V. van der Ham, N.J.M. Kuipers, J.H. Hanemaaijer, T.J.H. Vlught, S. Kjelstrup, J. Membr. Sci. 524 (2017) 151–162.
- [104] G.C. Kapantaidakis, G.H. Koops, J. Membr. Sci. 204 (2002) 153–171.
- [105] T. Visser, G. H. Koops, M, J. Wessling, J. Memb. Sci. 252 (2005) 265–277.

- [106] L. Malaeb, G. M. Ayoub, *Desalination* 267, (2011) 1–8.
- [107] M. H. V. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic, Dordrecht, the Netherlands, 1996.
- [108] S. Loeb, S. Sourirajan, *Adv. Chem. Ser.* 38 (1963) 117-132.
- [109] H. Zaidaoui, T. Boushaki, J.C. Sautet, C. Chauveau, B. Sarh, I. Gökalp, *Combust. Sci. Technol.* 189 (2017) 784–802.
- [110] E. Favre, R. Bounaceur, D. Roizard, *Separ Purif Technol* 68 (2009) 30–36.
- [111] A.R. Smith, J. Klosek, *Fuel Process. Technol.* 70 (2001) 115-134.
- [112] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, *Carbon dioxide capture and storage technical summary*, Cambridge University Press, UK, 2005. pp 105-179.
- [113] H. Jericha, E. Gottlich, W. Sanz, F. Heitmeir, *ASME J Eng Gas Turbines Power* 126 (2004) 733–740.
- [114] O. Marin, Y. Bourhis, N. Perrin, P. Di Zanno, F. Viteri, R. Anderson, 28th International technical conference on coal utilization & fuel systems. Clearwater, USA, 2003. pp. 1–15.
- [115] N. Zhang, N. Lior, *Energy* 33 (2008) 340–351.
- [116] M. Ishida, H. Jin, *Energy* 19 (1994) 415–422.
- [117] H.M Kvamsdal, K. Jordal, O. Bolland, *Energy* 32 (2007) 10–24.
- [118] W.J. Koros, R. Mahajan, *J. Membr. Sci.* 175 (2000) 181–196.
- [119] M. Anheden, J. Yan, G. De Smedt, *Oil. Gas Sci. Technol.* 60 (2005) 485–495.
- [120] A. R. Smith, J. Klosek, *Fuel Process. Technol.* 70 (2001) 115–134.
- [121] R. Baker, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 1393–1411.
- [122] R. Agrawal, S. R. Auvil, J. S. Choe, D. W. Woodward, *Gas Separat. Purif.* 4 (1990) 75–80.
- [123] J. K. Jeon, Y. K. Park, J. K. Kim, J. I. Dong, S. Kim, J. M. Kim, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 153 (2004) 543–546.
- [124] P. Ye, E. Sjöberg, J. Hedlund, *Air separation at cryogenic temperature using MFI membranes, Microporous Mesoporous Mater.* 192 (2014) 14-17.
- [125] P. Ye, D. Korelskiy, M. Grahn, J. Hedlund, *J. Membr. Sci.* 487 (2015) 135–140.

- [126] S. Qiu, M. Xue, G. Zhu, Chem. Soc. Rev. 41 (2014) 6116-6140.
- [127] H.-X. Rao, F.-N. Liu, Z.-Y. Zhang, J. Membr. Sci. 296 (2007) 15-20.
- [128] S.S. Hosseini, M.R. Omidkhah, A. Z. Moghaddam, V. Pirouzfard, W. B. Krantz, N. R. Tan, Sep. Purif. Technol. 122 (2014) 278-289.
- [129] R. E. Kesting, Synthetic Polymeric Membranes, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [130] A. K. Pabby, S. S. H. Rizvi, A. M. Sastre, Handbook of Membrane Separations Chemical, CRC Press, Boca Raton, USA, 2015.
- [131] T. Matsuura, Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes, CRC Press, Boca Raton, USA, 1994.
- [132] A. Stajčić, D. Nedeljković, V. Panić, I. Radović, A. Grujić, J. Stajčić-Trošić, R. Jančić-Heinemann, Desalin. Water Treat, (2018) *in press*
- [133] J. Barzin, B. Sadatnia, Polymer, 48 (2007) 1620-1631.
- [134] M. Guillotin, C. Lemoyne, C. Noel, L. Monnerie, Desalination, 21 (1977) 165-181.
- [135] D. M. Koenhen, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, J. Appl. Polym. Sci. 21 (1977) 199-215.
- [136] R. E. Kesting, A. K. Fritzsche, M. K. Murphy, C. A. Cruse, A. C. Handermann, R. F. Malon, M. D. Moore, J. Appl. Pol. Sci. 40 (1990) 1557-1574.
- [137] P. van Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van Berg, J. Feijen, J. Membr. Sci. 117 (1996) 1-31.
- [138] A. Bulte, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, H. Strathmann, J. Membr. Sci., 121 (1996) 37-49.
- [139] L. J. Zeeman, A. L. Zydney, Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications, Marcel Dekker, New York, 1996.
- [140] A. J. Reuvers, C. A. Smolders, J. Membr. Sci. 34 (1987) 67-86.
- [141] G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li, E. M. V. Hoek, Ind. Eng. Chem. Res., 50 (2011) 3798-3817.
- [142] H. Strathmann, K. Kock, Desalination, 21 (1977) 241-255.
- [143] J. G. Wijmans, J. Kant, M. H. V. Mulder, C. A. Smolders, Polymer, 26 (1985) 1539-1545.

- [144] L. Zeman, G. Tkacik, *J. Membr. Sci.* 36 (1988) 119-140.
- [145] C. Cohen, G. B. Tanny, S. Prager, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 17 (1979) 477-489.
- [146] C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R. M. Boom, I. M. Wienk, *J. Membr. Sci.* 73 (1992) 259-275.
- [147] C. Cohen, G. B. Tanny, S. Prager, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 17 (1979) 477-489.
- [148] A. J. Reuvers, J. W. A. van den Berg, C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.* 34 (1987) 45-65.
- [149] C. S. Tsay, A. J. McHugh, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 28 (1990) 1327-1365.
- [150] P. Radovanovic, S. W. Thiel, S. T. Hwang, *J. Membr. Sci.* 65 (1992) 213-229.
- [151] P. Radovanovic, S. W. Thiel, S. T. Hwang, *J. Membr. Sci.* 65 (1992) 231-246.
- [152] F. W. Altena, C. A. Smolders, *Macromolecules*, 15 (1982) 1491-1497.
- [153] R. M. Boom, Th. van den Boomgaard, C. A. Smolders, *Macromolecules*, 27 (1994) 2034-2040.
- [154] C. S. Tsay, A. J. McHugh, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 29 (1991) 1261-1270.
- [155] A. J. McHugh, L. Yilmaz, *J. Membr. Sci.* 43 (1989) 319-323.
- [156] R. M. Boom, I. M. Wienk, Th. van den Boomgaard, C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.* 73 (1992) 277-292.
- [157] Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro, *Macromolecules*, 43 (2010) 6245-6260.
- [158] J.P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser/Gardner, Munich, 1995.
- [159] R.S. Davidson, *Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing*, Sita Technology, London, 1999
- [160] B. M. Monroe, G. C. Weed, *Chem. Rev.* 93 (1993) 435-448.
- [161] D. He, H. Susanto, M. Ulbricht, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 62-98.
- [162] C. Decker, *Prog. Polym. Sci.* 21 (1996) 593- 650.
- [163] E. Andrzejewska, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 605-665.
- [164] D. J. Dyer, *Adv. Polym. Sci.* 197 (2006) 47-65.

- [165] A. Endruweit, M. S. Johnson, A. C. Long, *Polym. Compos.* 27 (2006) 119-128.
- [166] H. Cong, M. Radosz, B. F. Towler, Y. Shen, *Sep. Purif. Technol.* 55 (2007) 281–291.
- [167] T. Uma, M. Nogami, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 117 (2009) 411-414.
- [168] M. Iwata, T. Adahi, M. Tomidokoro, M. Ohta, T. Kobayashi, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 1752–1759.
- [169] J. Ahmad, K. Deshmukh, M. B. Hägg MB, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 18 (2013) 287–296.
- [170] E. V. Perez, K. J. Balkus, J. P. Ferraris, I. H. Musselman, *J. Membr. Sci.* 328 (2009) 165–173.
- [171] M. Bodzek, *Pol. J. Environm. Stud.*, 9 (2000) 1.
- [172] B. Freeman, Y. Yampolskii, I. Pinnau, *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley and Sons, Chichester, UK, 2006.
- [173] E. F. Vansant, R. Dewolfs, *Gas Separation Technology*, Elsevier, Antwerp, Belgium, 1990.
- [174] W. J. Koros, R. Mahajan, *J. Membr. Sci.* 175 (2000) 181-196.
- [175] T. R. Gaffney, *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.*, 1 (1996) 69.
- [176] L. Lin, J. T. Guthrie, *J. Membr. Sci.* 278 (2006) 173-180.
- [177] S. S. Dhingra, E. Marand, *J. Membr. Sci.*, 141 (1998) 45.
- [178] D. R. Paul, Y. P. Yampolskii, *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, US, 1993.
- [179] A. Singh - Ghosal, W. J. Koros, *J. Membr. Sci.* 174 (2000) 177-188.
- [180] D. Q. Vu, W. J. Koros, S. J. Miller, *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 311-334.
- [181] C. M. Zimmerman, A. Singh, W. J. Koros, *J. Membr. Sci.* 137 (1997) 145-154.
- [182] C. M. Zimmerman, W. J. Koros, *Polymer*, 40 (1999) 5655-5664.
- [183] M. Moaddeb, W. J. Koros, *J. Membr. Sci.* 125 (1997) 143-163.
- [184] M. Moaddeb, W. J. Koros, *J. Membr. Sci.* 111 (1996) 283-290.
- [185] X.-G. Li, M.-R. Huang, G. Lin, *J. Membr. Sci.* 116 (1996) 143-148.

- [186] X.-G. Li, M.-R. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.* 66 (1997) 2139-2147.
- [187] X.-G. Li, M.-R. Huang, L. Hu, G. Lin, P. - C. Yang, *Eur. Polym. J.* 35 (1999) 157-166.
- [188] M.-R. Huang, X.-G. Li, X.-L. Ji, W. Qiu, L.-X. Gu, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 2396-2403.
- [189] X. - G. Li, M. - R. Huang, G. - F. Gu, W. Qiu, J. - Y. Lu, *J. Appl. Polym. Sci.* 75 (2000) 458-463.
- [190] X. - G. Li, M. - R. Huang, L. - H. Zhu, Y. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 790-798.
- [191] M. R. Huang, S. Xi. Li, Z. Q. Dong, W. Feng, X. Y. Wang, S. Y. Gu, Y. H. Wu, X-A. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83 (2002) 3013.
- [192] M. R. Huang, Q. W. Xu, S. Y. Gu, Y. H. Wu, Z. Q. Dong, J. Wang, H. T. Shao, X. S. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87 (2003) 1371.
- [193] X. G. Li, H. J. Zhou, M. R. Huang, *J. Polym. Sci. A*, 42 (2004) 6109.
- [194] A. Strzelewicz , Z. J Grzywna, *J. Membr. Sci.*, 60 (2007) 294.
- [195] A. Rybak, Z. J. Grzywna, W. Kaszuwara, *J. Membr. Sci.*, 79 (2009) 336.
- [196] A. Rybak, M. Krasowska, A. Strzelewicz, Z. J. Grzywna, *Acta Phys. Pol. B*, 40 (2009) 1001.
- [197] K. Fritzsche, J. E. Kurz, *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, US, 1990.
- [198] B. A. Baker, R. L. Murff, V. T. Milam, *Polymer*, 51 (2010) 2207-2214.
- [199] Y. Luo, K. Zhang, Q. Wei, Z. Liu, Y. Chen, *Acta Biomater.*, 5 (2009) 316–327.
- [200] D. Johnson, D. J. Beebe, W. C. Crone, *Mater. Sci. Eng. C* 24 (2004) 575-581.
- [201] A. Moussaid, S. J. Candau, J. G. H. Joosten, *Macromolecules*, 27 (1994) 2102-2110.
- [202] Y. Cohen, O. Ramon, I. J. Kopelman, S. Mizrahi, *J. Polym. Sci. Part B*, 30 (1992) 1055-1067.
- [203] J. S. Chiou, D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, 32 (1987) 195-205.
- [204] S. Kulprathipanja, R. W. Neuzil, N. N. Li, US patent 5127925, (1992).
- [205] A.F. Ismail, I.R. Dunkin, S.L. Gallivan, S.J. Shilton, *Polymer*, 40 (1999) 6499-6506.

- [206] Y. Xiao, B. T. Low, S. S. Hosseini, T. S. Chung, D. R. Paul, *Prog. Polym. Sci.*, 34 (2009) 561-580.
- [207] Y. Zhang, J. Sunarso, S. Liu, R. Wang, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 12 (2013) 84-107.
- [208] R. W. Baker, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 1393-1411.
- [209] G. Dong, H. Li, V. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 4610-4630.
- [210] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, 320 (2008) 390-400.
- [211] H. B. Park, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. J. Hill, S. J. Pas, S. T. Mudie, E. Van Wagner, B.D. Freeman, D. J. Cookson, *Science*, 318 (2007) 254-258.
- [212] A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, *J. Membr. Sci.*, 359 (2010) 115-125.
- [213] A. Bos, I. G. M. Pünt, M. Wessling, H. Strathmann, *Sep. Purif. Technol.*, 14 (1998) 27-39.
- [214] M. A. Mohamed, W. N. W. Salleh, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. A. Mutalib, S. M. Jamil, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 42684.
- [215] M. A. Mohamed, W. N. W. Salleh, J. Jaafar, Hir Z. A. Mohd, M. S. Rosmi, M. A. Mutalib, A. F. Ismail, M. Tanemura, *Carbohydr. Polym.*, 146 (2016) 166-173.
- [216] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to spectroscopy*, Thomson Learning, Inc., Stanford, US, 2001.
- [217] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, US, 2007.
- [218] B. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, US, 2011.
- [219] Z. M. Khoshhesab, *Reflectance IR spectroscopy, Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, InTech, Rijeka, Hrvatska, 2012, 233-244.
- [220] H. A. Mannan, H. Mukhtar, M. S. Shaharun, M. R. Othman, T. Murugesan, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 42946.
- [221] I. K. Moideen, A. M. Isloor, A. F. Ismail, A. Obaid, H-K. Fun, *Desalin. Water Treat.*, 57 (2016) 19810-19819.
- [222] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer International Publishing, Basel, Switzerland, 2005, 125-153.

- [223] W. Zhou, R. P. Apkarian, Z. L. Wang, D. Joy, *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer-Verlag, New York, US, 2007, 1-40.
- [224] M-J. Park, D. H. Kim, K. Park, D. Y. Jang, D-C. Han, *J. Mech. Sci. Technol.*, 22 (2008) 1734-1746.
- [225] J. Jerosch, R. Reichelt, *Biomed Tech (Berl)*, 42 (1997) 358-362.
- [226] R. Gauvin, K. Robertson, P. Horny, A. M. Elwazri, S. Yue, *JOM*, 58 (2006) 20-26.
- [227] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer, New York, US, 2003, 21-60.
- [228] A. Stajčić, A. Nastasović, J. Stajić-Trošić, J. Marković, A. Onjia, F. Radovanović, *J. Environ. Chem. Eng.*, 3 (2015) 453–461.
- [229] A. Stajčić, I. Radović, V. Čosović, A. Grujić, J. Stajić-Trošić, R. Jančić-Heinemann, *Sci. Sinter*. UDK pending
- [230] A. J. Zemła, J. Danilkiewicz, J. Pabijan, S. Seweryn, *Semin. Cell Dev. Biol.* 73 (2017) 115-124.
- [231] Q. Wu, W.-D. Lin, G.-Q. Liao, L.-G. Zhang, S.-Q. Wen, J.-Y. Lin, *World J. Gastroenterol.* 21 (2015) 854-861.
- [232] T. Talebi, M. Haji, B. Raissi, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 9420–9426.
- [233] S. Kasas, P. Stupar, G. Dietler, *Semin. Cell Dev. Biol.* (2017) 1-11.
- [234] X. Huang, J. He, M. Liu, C. Zhou, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 1–8.
- [235] M. Ghasemlou, N. Aliheidari, R. Fahmi, S. Shojaee-aliabadi, *Carbohydr. Polym.* 98 (2013) 1117–1126.
- [236] T. Ando, *Curr. Opin. Struct. Biol.* 28 (2014) 63–68.
- [237] I. M. Ward, J. Sweeney, *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*, John Wiley, Chichester, 2004.
- [238] G.O. Shonaike, S.G. Advani, *Advanced polymer materials*, CRC Press, Boca Raton, 2003.
- [239] S.W. Shalaby, K.J.L. Burg, *Absorbable and biodegradable polymers*, CRC Press, Boca Raton, 2004.

- [240] M.A. Meyers, R.O. Ritchie, M. Rarikaya, Nano and microstructural design of advanced materials, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [241] G.H. Michler, F.J. Balta' -Calleja, Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology, Taylor and Francis, Boca Raton, 2005.
- [242] R. Wang, L. Shi, C.Y. Tang, S. Chou, C. Qiu, A.G. Fane, *J. Membr. Sci.* 355 (2010) 158-167.
- [243] J. Qin, T.-S. Chung, *J. Membr. Sci.* 157 (1999) 35-51.
- [244] E.M.V. Hoek, A.K. Ghosh, X. Huang, M. Liong, J.I. Zink, *Desalination* 283 (2011) 89-99.
- [245] W. Fang, L. Shi, R. Wang, *J. Membr. Sci.* 430 (2013) 129-139.
- [246] A. Razmjou, A. Resosudarmo, R.L. Holmes, H. Li, J. Mansouri, V. Chen, *Desalination* 287 (2012) 271-80.
- [247] F.J. Balta' -Calleja, S. Fakirov, The microhardness of polymers, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [248] F.J. Balta' -Calleja, S. Fakirov, *Trends. Polym. Sci.* 5 (1997) 246–249.
- [249] F.J. Balta' -Calleja, A. Flores, F. Ania, Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology, CRC Press, Boca Raton, 2005. pp 280-306.
- [250] D.M. Marsh, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 279 (1964) 420–435.
- [251] W. Hirst, M.G.J.W. Howse, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 311 (1969) 429–444.
- [252] L. Olivier, N.Q. Ho, J.C. Grandidier, M.C. Lafarie-Frenot, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 489–497.
- [253] M. Irigoyen, P. Bartolomeo, F.X. Perrin, E. Aragon, J.L. Vernet, *Polym. Degrad. Stab.* 74 (2001) 59–67.
- [254] F. Dong, S. Maganty, S.J. Meschter, S. Nozaki, T. Ohshima, T. Makino, J. Cho, *Polym. Degrad. Stab.* 141 (2017) 45–53.
- [255] P. Bartolomeo, M. Irigoyen, E. Aragon, M.A. Frizzi, F.X. Perrin, Dynamic mechanical analysis and Vickers micro hardness correlation for polymer coating UV ageing characterisation, *Polym. Degrad. Stab.* 72 (2001) 63–68.

- [256] A. Cassetta, *Encyclopedia of Membranes*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016. pp 2047-2049.
- [257] B. Adnadjevic, J. Jovanovic, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 11708-11713.
- [258] A. Kodentsov, *Handbook of Solid State Diffusion*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam 2017, pp. 277–337.
- [259] K.E. Viljanen, V.J.L. Lassila, M. Skrifvars, K.P. Vallittu, *Dent. Mater.* 21 (2005) 172-177.
- [260] S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Thermochim. Acta* 340-341 (1999) 53-68.
- [261] H.M. Raymond, D.C. Montgomery, *Response Surface Methodology: process and product optimization using designed experiment*, A Wiley-Interscience Publication, 2002.
- [262] M. Suzuki, *Adsorption Engineering*; Kodansha: Tokyo, 1990.
- [263] K.K.H. Choy, D.C.K. Ko, C.W. Cheung, J.F. Porter, G.J. McKay, *Colloid Interface Sci.* 271 (2000) 284-295.
- [264] J. Crank, *Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press: Oxford, UK, 1975.
- [265] J. Yang, B. Volesky, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 751-757.
- [266] T.A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, *Water Res.* 37 (2003) 4311-4330.
- [267] P. Radovanovic, M. Kellner, J. Matovic, R. Liska, T. Koch, *J. Membr. Sci.* 401–402 (2012) 254-261.
- [268] F. Radovanović, A. Nastasović, T. Tomković, D. Vasiljević-Radović, A. Nešić, S. Veličković, A. Onjia, *React. Funct. Polym.*, 77 (2014) 1-10.
- [269] E.S. Matsuo, M. Orkisz, S. Sun, Y. Li, T. Tanaka, *Macromolecules* 27 (1994) 6791–6796.
- [270] C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [271] N. Z. Tomić, Đ. Veljović, K. Trifković, B. Međo, M. Rakin, V. Radojević, R. Jančić-Heinemann, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 73 (2017) 80-91.
- [272] O. Okay, In: G. Gerlach, K.-F. Arndt, *Hydrogel Sensors and Actuators*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2010, pp. 1-14.
- [273] W. Plazinski, W. Rudzinski, *Langmuir* 26 (2010) 802-808.

- [274] L. Pisani, *Transp. Porous Med.* 88 (2011) 193-203.
- [275] G. McKay, M.S. Otterburn, A. G. Sweeney, *Water Res.* 14 (1980) 15-20.
- [276] J. L. Valverde, A. D. de Lucas, M. Carmona, M. González, J.F. Rodríguez, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 71-79.
- [277] L. Lin, J. Li, R. Juang, *Desalination* 225 (2008) 249-259.
- [278] F. Harrison, S.K. Katti, *Chemom.Intell. Lab. Syst.* 9 (1990) 249-255.
- [279] S. Shin, S.I. Im, N.S. Nho, K.B. Lee, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 126 (2016) 933-941.
- [280] W.-L. Wu, Q. Zhou, L. Yuan, X.-L. Deng, S.-R. Long, C.-L. Huang, H.-P. Cui, L.-S. Huo, J.-X. Zheng, *J. Chem. Eng. Data*, 61 (2016) 1876-1885.
- [281] A.P. Stajčić, J.T. Stajić-Trošić, A.S. Grujić, M.Z. Stijepović, N.L. Lazić, T. Žák, R.R. Aleksić, *Hem. Ind.* 66 (2012) 301–308.
- [282] T. Mahnaj, S. U. Ahmed, F. M. Plakogiannis, *Pharm. Dev. Technol.* 18 (2013) 982-989.
- [283] J. Desai, K. Alexander, A. Riga, *Int. Journa of Pharmaceutics* 308 (2006) 115-123.
- [284] Y.Y. Meng, M.H. He, Q. Zeng, D.L. Jiao, S. Shukla, R.V. Ramanujan, Z.W. Liu, *J. Alloys. Compd.*, 583 (2014) 220-225.
- [285] F. Song, X. Shen, J. Xiang, H. Song, *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 213-216.
- [286] A. Mali, A. Ataie, *Scripta Mater.* 53 (2005) 1065-1070.
- [287] A. Rybak, A. Rybak, W. Kaszuwara, S. Awietjan, J. Jaroszewicz, *Mater. Lett.* 183 (2016) 170–174.

Biografija autora

Aleksandar Stajčić rođen je 12.09.1980.godine u Beogradu gde je završio osnovnu školu kao i Petu beogradsku gimnaziju. Na osnovnim studijama Tehnološko-metalurškog fakulteta, u Beogradu, smer Hemijsko inženjerstvo, diplomirao je 2009. Diplomski rad pod nazivom „Proračun napona nadzemnog horizontalnog rezervoara za propan – butan gas“ odbranio je sa ocenom 10.

Doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Inženjerstvo materijala upisao je školske 2010/11. U okviru doktorskih studija, položio je sve ispite, sa prosečnom ocenom 9,38. Završni ispit pod nazivom „Elastična svojstva polimernih kompozitnih membrana“ odbranio je u oktobru 2014. godine sa ocenom 10, pred komisijom u sastavu: dr Slaviša Putić, red. prof., dr Mirjana Kijevčanin, red.prof. i dr Radmila Jančić-Heinemann, red. prof.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Александар Стајчић

Број индекса: 4089/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза, карактеризација и примена полимерних композитних магнетних мембрана на бази етилцелулозе

- 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, 20.06.2018.

Aleksandar Stajčić

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Александар Стајчић

Број индекса: 4089/2010

Студијски програм: Инжењерство материјала

Наслов рада: Синтеза, карактеризација и примена полимерних композитних магнетних мембрана на бази етилцелулозе

Ментор: др Радмила Јанчић-Хајнеман

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, 20.06.2018.

Aleksandar Stajcic

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза, карактеризација и примена полимерних композитних магнетних мембрана на бази етилцелулозе

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, 20.06.2018.

Aleksandar Stajic

1. **Ауторство.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.** Дозвољаваате 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.