

# Upotreba nanomaterijala kao adsorbensa pri sanaciji naftnih zagađenja

---

**Stanić, Matea**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:892365>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-10**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Preddiplomski studij naftnog rudarstva

**UPOTREBA NANOMATERIJALA KAO ADSORBENSA PRI SANACIJI  
NAFTNIH ZAGAĐENJA**

Završni rad

Matea Stanić

N4347

Zagreb, 2021.

UPOTREBA NANOMATERIJALA KAO ADSORBENSA PRI SANACIJI NAFTNIH  
ZAGAĐENJA

MATEA STANIĆ

Završni rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet  
Zavod za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku  
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

**Sažetak**

Nakon izljeva ugljikovodika u okoliš potrebno je obaviti sanaciju okoliša, pri čemu odabir metode sanacije ovisi o vrsti i količini izlivenih ugljikovodika, lokaciji izljeva, tehničkoj izvedivosti određene metode u danim uvjetima i cijeni odabrane metode sanacije. Metoda sanacije naftnog zagađenja upotrebom adsorbensa najčešće se koristi za sanaciju manjih izljeva ugljikovodika, na čvrstim i vodenim površinama. Adsorbensi privlače zagađenje na svoju površinu čime dolazi do njegovog vezanja, pri čemu se navedeni postupak naziva adsorpcija. Razvojem nanotehnologije omogućen je pristup novim adsorbirajućim materijalima kojima se omogućava slaganje ugljikovih atoma na razne načine s ciljem dobivanja što boljih sorpcijskih svojstava. Jedan od takvih materijala su ugljikove nanocijevi, čijim se slaganjem dobivaju spužve koje se mogu koristiti za uklanjanje naftnih zagađenja s vodene površine.

Ključne riječi: Nanotehnologija, nanomaterijali, adsorbensi, zagađenje ugljikovodicima, ugljikove nanocijevi

Završni rad sadrži: 36 stranica, 1 tablicu, 24 slike, 55 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Završni rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta  
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Mentor: Dr. sc. Lidia Hrnčević, izvanredna profesorica RGNf-a

Ocjenjivači: Dr. sc. Lidia Hrnčević, izvanredna profesorica RGNf-a

Dr. sc. Nediljka Gaurina Međimurec, redovita profesorica u trajnom zvanju RGNf-a

Dr. sc. Borivoje Pašić, izvanredni profesor RGNf-a

Datum obrane: 17.09.2021., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

## SADRŽAJ

|  |            |
|--|------------|
| <b>POPIS SLIKA .....</b>   | <b>I</b>   |
| <b>POPIS TABLICA .....</b>   | <b>III</b> |
| <b>POPIS KORIŠTENIH SKRAĆENICA .....</b>   | <b>III</b> |
| <b>1. UVOD .....</b>   | <b>1</b>   |
| <b>2. SORBENSI .....</b>   | <b>3</b>   |
| 2.1.    Podjela adsorbensa koji se koriste prilikom sanacije naftnih zagađenja .....     | 5          |
| 2.2.    Kriterij za odabir adsorbensa koji se koriste u sanaciji naftnih zagađenja ..... | 7          |
| <b>3. NANOTEHNOLOGIJA .....</b>  | <b>9</b>   |
| 3.1.    Nanomaterijali .....   | 12         |
| 3.1.1.    Proizvodnja nanomaterijala .....   | 16         |
| 3.2.    Ugljikove nanocijevi .....   | 18         |
| 3.2.1.    Sinteza ugljikovih nanocijevi .....  | 19         |
| 3.2.2.    Svojstva ugljikovih nanocijevi .....   | 22         |
| <b>4. PRIMJENA NANOMATERIJALA U SANACIJI NAFTNIH ZAGAĐENJA .....</b>                     | <b>23</b>  |
| 4.1.    Hidrofobni aerogelovi .....  | 23         |
| 4.2.    Nanodisperzanti .....  | 24         |
| 4.3.    Hidrofobne organske gline .....  | 25         |
| 4.4.    Magnetski nanokompoziti .....  | 25         |
| 4.5.    Membrane od nanožica .....   | 25         |
| 4.6.    Upotreba TiO <sub>2</sub> nanočestica .....                                      | 26         |
| 4.7.    Ugljikove nanostrukture .....  | 27         |
| 4.7.1.    Svojstva spužvi načinjenih od ugljikovih nanocijevi .....                      | 27         |
| <b>5. ZAKLJUČAK .....</b>  | <b>31</b>  |
| <b>6. LITERATURA .....</b>   | <b>32</b>  |

## POPIS SLIKA

|  |    |
|--|----|
| <b>Slika 1-1.</b> Shematski prikaz podjele metoda za sanaciju izljeva ugljikovodika na vodenim površinama .....  | 2  |
| <b>Slika 2-1.</b> Prikaz postupka apsorpcije, odnosno vezanja nafte unutar matriksa sorbensa i vezanja nafte na površinu sorbensa, odnosno procesa adsorpcije.....   | 3  |
| <b>Slika 2-2.</b> Sijeno kao prirodni organski materijal za sanaciju izljeva ugljikovodika u okoliš .....  | 5  |
| <b>Slika 2-3.</b> Korištenje praha izrađenog od prirodnog anorganskog materijala za sanaciju izljeva ugljikovodika u okoliš .....  | 6  |
| <b>Slika 2-4.</b> Sintetski organski hidrofobni adsorbensi u obliku krpa za odstranjivanje izljeva ugljikovodika iz okoliša.....   | 7  |
| <b>Slika 3-1.</b> Usporedba veličina na <i>nanoskali</i> .....   | 9  |
| <b>Slika 3-2.</b> Shematski prikaz metode analize protoka tvari.....   | 11 |
| <b>Slika 3-3.</b> Shematski prikaz metode koja pretpostavlja ekološku sudbinu zagađivača nakon odlaganja .....   | 11 |
| <b>Slika 3-4.</b> Nanočestice veličine 20, 60 i 100 nm gledano pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa.....  | 13 |
| <b>Slika 3-5.</b> Prikaz nanocijevi promjera 1-2 nm gledano kroz skenirajući elektronski mikroskop .....   | 13 |
| <b>Slika 3-6.</b> Strukturni prikaz grafena .....  | 14 |
| <b>Slika 3-7.</b> Strukturni prikaz fulerena i nanocijevi .....  | 15 |
| <b>Slika 3-8.</b> Nanomaterijali anorganske građe izgrađeni od srebra. Pod (a) su prikazane srebrne nanosfere, (b) prikazuje nanoprizme, (c) prikazuje nanopoluge, pod (d) se nalaze nanožice. Svi oblici su promatrani kroz transmisijski elektronski mikroskop ....  | 15 |
| <b>Slika 3-9.</b> Strukturni prikaz dendrimera kao glavnog predstavnika nanomaterijala izgrađenih od organskih spojeva .....   | 16 |
| <b>Slika 3-10.</b> Tijek sinteze nanomaterijala ovisno o odabranom pristupu.....   | 17 |
| <b>Slika 3-11.</b> (a) Jednoslojna ugljikova nanocijev, (b) Višeslojna ugljikova nanocijev .....   | 18 |
| <b>Slika 3-12.</b> Vrste CNT-a s obzirom na zakrivljenost i način motanja slojeva grafena. Pod (a) nalazi se nanocijev strukture u obliku fotelje, koja nastaje horizontalnim savijanjem sloja grafena, (b) označava cik-cak nanocijev nastalu vertikalnim savijanjem sloja grafena, dok (c) predstavlja spiralnu strukturu nanocijev..... | 19 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Slika 3-13.</b> Shematski prikaz peći u kojoj se odvija sinteza nanocijevi metodom kemijskog taloženja isparavanjem.....                     | 20 |
| <b>Slika 3-14.</b> Shematski prikaz metode s električnim lukom .....  | 21 |
| <b>Slika 3-15.</b> Shematski prikaz metode sinteze nanocijevi laserskom ablacijom .....   | 22 |
| <b>Slika 4-1.</b> Podjela do sada predloženih metoda sanacije naftnih zagađenja primjenom nanotehnologije .....                                 | 23 |
| <b>Slika 4-2.</b> Prikaz robota Seaswarm, koji bi u „roju“ sanirali naftno zagađenje na vodenoj površini .....                                  | 26 |
| <b>Slika 4-3.</b> (a) sintetizirana spužva od nanocijevi, (b) shematski prikaz unutrašnjosti spužve načinjene od velikog broja nanocijevi ..... | 27 |
| <b>Slika 4-4.</b> Prikaz savitljivosti spužve od CNT-a .....  | 29 |

## POPIS TABLICA

**Tablica 4-1.** Zadani parametri i rezultati provedenog testa u kojem su korištene različite vrste i dimenzije adsorbensa .....29

## POPIS KORIŠTENIH SKRAĆENICA

Ar – argon

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe – diciklopentadienil-željezo

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> – 1,2 diklorobenzen

CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – 3,3,3 trifluoropropil-trimetoksisilan

CH<sub>3</sub>OH – metanol

CNT – ugljikova nanocijev (engl. *Carbon nanotube*)

CVD – kemijsko taloženje isparavanjem (engl. *Chemical vapor deposition*)

EAD – električno pražnjenje pomoću električnog luka (engl. *Electric arc discharge*)

EFM – metoda modeliranja ekološke sudbine zagađivala (engl. *Enviromental fate modeling*)

GPS – globalni navigacijski sustav (engl. *Global positioning system*)

H<sub>2</sub> – vodik

H<sub>2</sub>O – voda

K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> – kalijev manganat

MFA – metoda analize protoka tvari (engl. *Material flow analysis*)

MIT – Američki tehnološki institut Massachusetts (engl. *Massachusetts Institute of Technology*)

MnO<sub>2</sub> – manganov dioksid

m<sub>0</sub> – masa suhe spužve (masa spužve bez adsorbirane nafte), g

m<sub>t</sub> – masa spužve s adsorbiranom naftom, g

MWCN – višeslojne ugljikove nanocijevi (engl. *Multi walled carbon nanotube*)

nm – nanometar,  $10^{-9}$  m

$Q_t$  – kapacitet adsorpcije u određenom trenutku t, g/g

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  – tetrametil ortosilikat

$\text{sp}^2$  hibridizacija – miješanje jedne s-orbitale i dviju p-orbitala koje se nalaze u istoj ravnini, a kut među njima iznosi  $120^\circ$

SWCN – jednoslojne ugljikove nanocijevi (engl. *Single walled carbon nanotube*)

$\text{TiO}_2$  – titanijev dioksid

VSSA – volumno specifična površina (engl. *Volume specific surface area*)

Wi-Fi – tehnologija bežičnog umrežavanja koja se koristi za lokalno umrežavanje uređaja

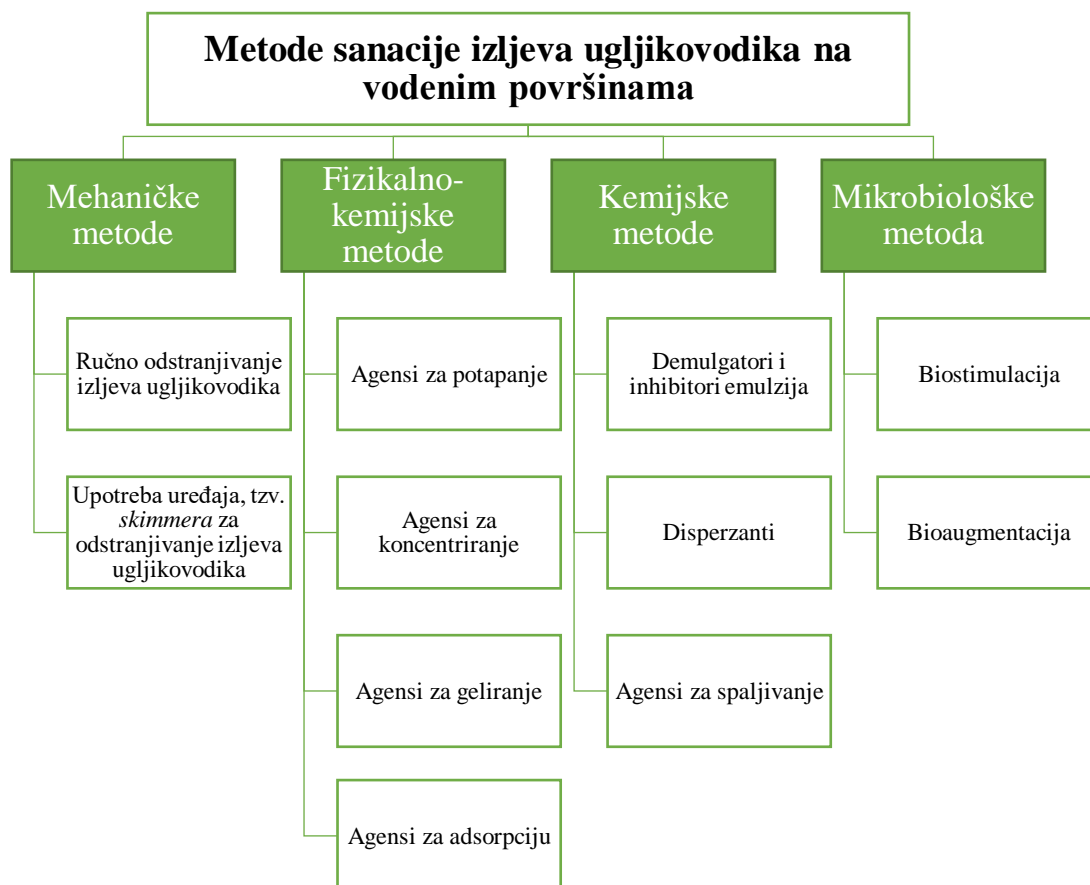
ZnO – cinkov oksid



## 1. UVOD

Do izljeva ugljikovodika dolazi zbog brojnih tehničkih, tehnoloških i ljudskih pogrešaka u bilo kojem dijelu sustava pridobivanja i transporta ugljikovodika. Kada dođe do ispuštanja bilo koje vrste zagađenja u okoliš, potrebna je brza i pravodobna reakcija kako bi se spriječilo širenje zagađivača i zagađenje većeg područja. Nakon zagađenja okoliša ugljikovodicima neizbježno dolazi do promjene raznolikosti životinjskog i biljnog svijeta, bilo zbog njihovog ugibanja ili bijega iz staništa. Nakon izljeva, ugljikovodici prolaze kroz niz procesa, koji mijenjaju njihova fizikalna i kemijska svojstva, a koji se skupno nazivaju starenje naftne mrlje (engl. *Weathering*). Spomenuti procesi dodatno otežavaju sanaciju zagađenja zbog promjene svojstava izlivenih ugljikovodika, pa je sanaciju potrebno obaviti u što kraćem roku nakon izljeva ugljikovodika.

Svaki izljev ugljikovodika je drugačiji i s obzirom na uvjete u kojima se dogodio, zahtijeva različit pristup sanaciji zagađenog okoliša i upotrebu različitih metoda sanacija (slika 1-1). Metode se najčešće kombiniraju kako bi se sanacija okoliša izvela brzo, te kako bi se okoliš što prije vratio u zakonski prihvatljive granice onečišćujućih tvari. Najčešći pristup sanaciji zagađenja izazvanog ugljikovodicima na vodenim površinama obuhvaća primjenu mehaničkih metoda tj. upotrebu uređaja za fizičko uklanjanje zagađenja s vodenih površina- tzv. (engl.) *skimmera*. Često se zajedno sa mehaničkim metodama, kao metoda sanacije, koriste agensi za koncentriranje, geliranje, potapanje i sorpciju. Njihovom primjenom nastoji se spriječiti širenje naftne mrlje kako bi djelotvornost *skimmera* bila što bolja. Osim mehaničkih i fizikalno-kemijskih metoda postoje i kemijske metode koje su strogo zakonski regulirane, što znači da ih se ne može koristiti u svim uvjetima u kojima se dogodio izljev. U ovu kategoriju spada upotreba demulgatora, inhibitora emulzija, agensa za spaljivanje i disperzanata. Kod primjene kemijskih metoda dolazi do trajnog gubitka izlivenih ugljikovodika, pri čemu kod primjene agensa za spaljivanje ujedno dolazi i do zagađenja atmosfere. Po okoliš najmanje štetna metoda je mikrobiološka metoda kod koje se, za uklanjanje zagađenja, koriste mikroorganizmi (bakterije, plijesni i gljivice), no glavni nedostatak ove metode je dugotrajnost postupka sanacije. Osim toga, iako se biodegradacija ugljikovodika odvija u okviru prirodnih procesa razgradnje zagađivača, mikrobiološka metoda se vrlo rijetko koristi kao metoda sanacije koja se prva primjenjuje nakon izljeva ugljikovodika u okoliš.



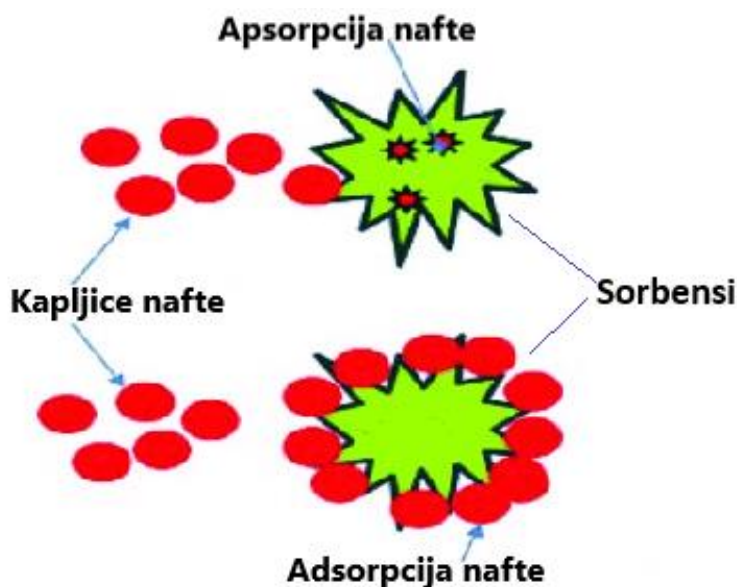
**Slika 1-1.** Shematski prikaz podjele metoda za sanaciju izljeva ugljikovodika na vodenim površinama (prema Hrnčević, 2021)

Jedan od važnijih nanomaterijala, koji je našao širu upotrebu u naftnoj industriji, svakako su ugljikove nanocijevi (engl. *Carbon nanotubes*, CNT), čijom bi se primjenom omogućila brža i bolja sanacija izljeva ugljikovodika uz manju cijenu postupka sanacije, veću učinkovitost i lakšu primjenu korištenog nanomaterijala odnosno ugljikovih nanocijevi.

U ovom završnom radu biti će obrađen razvoj nanotehnologije te novih i ekološki prihvatljivih materijala, s posebnim naglaskom na ugljikove nanocijevi, te mogućnosti njihove primjene kao adsorbensa za sanaciju naftnih zagađenja.

## 2. SORBENSI

Upotreba sorbensa (tvari koje mogu vezati druge tvari fizikalnim i kemijskim silama) pripada u kategoriju fizikalno-kemijskih metoda sanacije naftnih zagađenja, što znači da oni svojim djelovanjem utječu na pojedina svojstva ugljikovodika, ali ih pritom značajno ne mijenjaju. U razmatranju upotrebe sorbensa bitno je razlikovati dva načina uklanjanja zagađenja. To su adsorpcija i apsorpcija. Kod adsorpcije dolazi do vezanja zagađenja na površinu sorbensa, dok kod apsorpcije dolazi do upijanja zagađenja, pri čemu dolazi do reakcije između zagađivača (nafte) i sorbensa, što za posljedicu ima stvaranje čvrstih veza koje ne dopuštaju ispuštanje zagađenja iz sorbensa (slika 2-1). Sorbensi, koji se koriste za sanaciju naftnih zagađenja, moraju biti hidrofobni i oleofilni, odnosno moraju odbijati vodu i privlačiti ugljikovodike.



**Slika 2-1.** Prikaz postupka apsorpcije, odnosno vezanja nafte unutar matriksa sorbensa i vezanja nafte na površinu sorbensa, odnosno procesa adsorpcije (prema Ifelebuegu i Johnson, 2017)

Sorbensi se, u slučaju sanacije naftnog zagađenja na vodenoj površini, u pravilu, koriste kod manjih izljeva prilikom čišćenja zagađenja u priobalju i lukama. Također, često se, najčešće u obliku adorbirajućih/ apsorbirajućih brana, koriste kod postavljanja plutajućih brana kako bi se uklonili ugljikovodici, koji su zbog grešaka drenaže ili podvlačenja prošli ispod glavne plutajuće brane. Kada se za sanaciju naftnog zagađenja koriste *skimmeri*, ne preporuča se upotreba adsorbensa, jer smanjuju učinkovitost *skimmera* te stvaraju smetnje u njihovom kretanju po vodenoj površini.

Djelotvornost sorbensa ovisi o njihovoj sposobnosti upijanja, koheziji odnosno adheziji, površini i kapilarnosti. Kako bi došlo do uklanjanja zagađenja s vodene površine, mora doći do vezanja ugljikovodika na površinu sorbensa, a da pri tome ne dođe do vezanja vode. To se postiže kada je površinska napetost sorbensa iznad površinske napetosti ugljikovodika i ispod površinske napetosti vode. Površinska napetost morske vode iznosi otprilike 72 mN/m (Laurén, 2020), a nafte od 32 mN/m do 35 mN/m (O'Lenick Jr., 2010). Ukoliko se, prilikom sanacije naftnog zagađenja, primjeni sorbens površinske napetosti 90 mN/m doći će do sorpcije vode, ali ne i nafte, te u tom slučaju takav sorbens neće biti učinkovit. S druge strane, upotrebom sorbensa površinske napetosti 40 mN/m dolazi do sorpcije nafte, ali ne i vode, pošto mu se vrijednost površinske napetosti nalazi ispod vrijednosti iste za vodu, pa će takav sorbens uspješno uklanjati naftno zagađenje s vodene površine.

Prilikom sorpcije nafte značajnu ulogu ima kapilarnost sorbensa, odnosno koliko brzo može doći do sorpcije zagađenja pomoću kapilara. Za lake i srednje teške nafte dolazi do relativno brze sorpcije, dok kod teških nafti taj proces može potrajati. Iz toga se razloga sorbensi rjeđe koriste za sanaciju zagađenja nastalog izljevom teške nafte. Osim vremena sorpcije, kod teških nafti može doći i do začepljenja pora sorbensa, što dodatno smanjuje njegovu djelotvornost. Osim što utječe na vrijeme sorpcije, viskoznost zagađivača utječe i na sile adhezije i kohezije. Sile kohezije predstavljaju privlačenja između molekula neke tvari, u ovom slučaju između molekula ugljikovodika. Povećanjem viskoznosti, rastu i sile kohezije što znači da je privlačnost težih molekula ugljikovodika veća. Sile adhezije predstavljaju privlačenje između molekula dvaju različitih tvari, dakle, u ovom slučaju, privlačenje između površine sorbensa i površine naftne mrlje. Kako bi se uklonilo što više naftnog zagađenja s vodene površine, potrebno je postići što veće sile adhezije. Jedan od glavnih faktora, koji utječu na djelotvornost sorbensa, je njegova kontaktna površina. Ukoliko se radi o adsorbensima onda oni trebaju imati što veću vanjsku površinu, dok je kod apsorbensa poželjnija što veća unutrašnja površina tj. što porozniji materijal. Sama površina znači veću količinu vezanih ugljikovodika, što znači da je veća količina zagađenja uklonjena pomoću manje potrošenog sorbensa ([www.ukpandi.com](http://www.ukpandi.com), 2014).

## 2.1. Podjela adsorbensa koji se koriste prilikom sanacije naftnih zagađenja

Prema kemijskom sastavu adsorbensi, koji se koriste za adsorpciju naftnih zagađenja, se mogu podijeliti na adsorbense od prirodnih organskih materijala, adsorbense od prirodnih anorganskih materijala i sintetske organske hidrofobne adsorbense (Hrnčević, 2021):

- Adsorbensi od prirodnih organskih materijala

Kao prirodni adsorbensi koriste se perje, piljevina, pamuk, slama, sijeno te u novije vrijeme čak i kosa (slika 2-2). Njihova glavna prednost je niska cijena, a osim cijene svakako se pod prednosti ubrajaju i laka dostupnost i mala toksičnost. Njihov adsorpcijski kapacitet iznosi od 3 do 15 puta njihove mase, što se može smatrati poprilično velikim kapacitetom s obzirom na njihovu laku dostupnosti i cijenu. Glavni nedostatak ovih adsorbensa je to što prilikom sanacije naftnog zagađenja na vodenoj površini, uz vezanje ugljikovodika vežu i određenu količinu vode. Često može doći do tonjenja ovih materijala zbog prevelike količine adsorbirane vode. Kako bi se to izbjeglo, poželjno ih je tretirati s posebnom vrstom oleofilnih i hidrofilnih agensa, što povećava njihovu cijenu. Osim toga, potreban je velik broj ljudi za njihovu primjenu i prikupljanje nakon primjene, pri čemu se moraju uklanjati s posebnom pažnjom, jer ukoliko je došlo do adsorpcije vode može doći do njezinog gravitacijskom odjeljivanja, pri čemu ona za sobom povlači i određenu količinu adsorbirane nafte. Većinom se koriste kao prva dostupna metoda sanacije, ukoliko postoji mogućnost zagađenja obale ili dok ne dođe oprema potrebna za druge načine sanacije.



**Slika 2-2.** Sijeno kao prirodni organski materijal za sanaciju izljeva ugljikovodika u okoliš  
([www.maritimemanual.com](http://www.maritimemanual.com), 2021)

- Adsorbensi od prirodnih anorganskih materijala

Izvedeni su u praškastom obliku, zbog čega se jako teško uklanjaju s vodene površine. Također, njihova upotreba je ograničena vremenskim uvjetima, a posebice su osjetljivi na vjetar koji ih, prilikom primjene, može raznositi. Najčešće se, kao adsorbensi, koriste tvari mineralnog sastava poput vermikulita, perlita, vulkanskog pepela, zeoliti i drugi slični spojevi (slika 2-3). Njihova prednost je laka dostupnost i adsorpcijski kapacitet koji je veći nego kod adsorbensa od prirodnih organskih materijala, te iznosi od 5 do 20 puta njihove mase.



**Slika 2-3.** Korištenje praha izrađenog od prirodnog anorganskog materijala za sanaciju izljeva ugljikovodika u okoliš (Fingas, 2016)

- Sintetski organski hidrofobni adsorbensi

Njihova primjena je najraširenija, zbog toga što su sintetizirani s ciljem povećanja oleofilnosti i hidrofobnosti. Izrađuju se od polipropilenskih vlakana, poliesterske pjene, poliuretanske pjene i polietilenske pjene. Glavna prednost ovih adsorbensa je veliki adsorpcijski kapacitet, koji iznosi od 70 do 100 puta vlastite mase. Ova vrsta adsorbensa ima veliku kontaktnu površinu (veća površina znači veća adsorpcija) i mogu se upotrebljavati više puta. Oblikom su izvedeni poput deka, krpa, kuglica, pompona, traka, pjena i drugih sličnih oblika (slika 2-4). Njihov glavni nedostatak je to što zahtijevaju veliki skladišni prostor te

zahtijevaju upotrebu dodatne opreme. S druge strane, jedna od velikih prednosti im je to što nisu toksični.



**Slika 2-4.** Sintetski organski hidrofobni adsorbensi u obliku krpa za odstranjivanje izljeva ugljikovodika iz okoliša ([www.chemtexllc.com](http://www.chemtexllc.com))

## 2.2. Kriterij za odabir adsorbensa koji se koriste u sanaciji naftnih zagađenja

Prilikom odabira adsorbensa bitno je odabrati adsorbens koji ima dobru plovnost. Adsorbens mora tijekom cijelog vremena korištenja ostati plutati na vodenoj površini bez obzira na djelovanje okolišnih uvjeta i količinu vezanih ugljikovodika. Ponekad se može dogoditi da korišteni adsorbensi, zbog svoje male mase, vežu samo površinski sloj ugljikovodika, zbog čega ne dolazi do učinkovitog uklanjanja ugljikovodika. U takvim je slučajevima potrebno promiješati izliveno ugljikovodike i korišteni adsorbens.

Usko povezano s plovnošću adsorbensa je i zasićenje ugljikovodicima, koje predstavlja maksimalnu adsorbiranu količinu ugljikovodika. Nakon postizanja te vrijednosti, adsorbens na sebe više neće vezati zagađenje te se mora ukloniti s vodene površine. Ukoliko se adsorbens ne ukloni na vrijeme može doći do njegovog tonjenja, što će uzrokovati zagađenje morskog dna. Za odabir adsorbensa bitno je znati kapacitet zadržavanja ugljikovodika (kapacitet adsorpcije), jer on predstavlja količinu zagađenja koju adsorbens može zadržati. Ukoliko se taj kapacitet premaši, doći će do ispuštanja ugljikovodika čime se zagađenje ne

sanira nego se ponovno vraća u okoliš. Kapacitet zadržavanja je izuzetno mali za adsorbense od prirodnih organskih materijala, pa kod njih često dolazi do ispuštanja ugljikovodika, posebice prilikom njihovog uklanjanja s vodene površine.

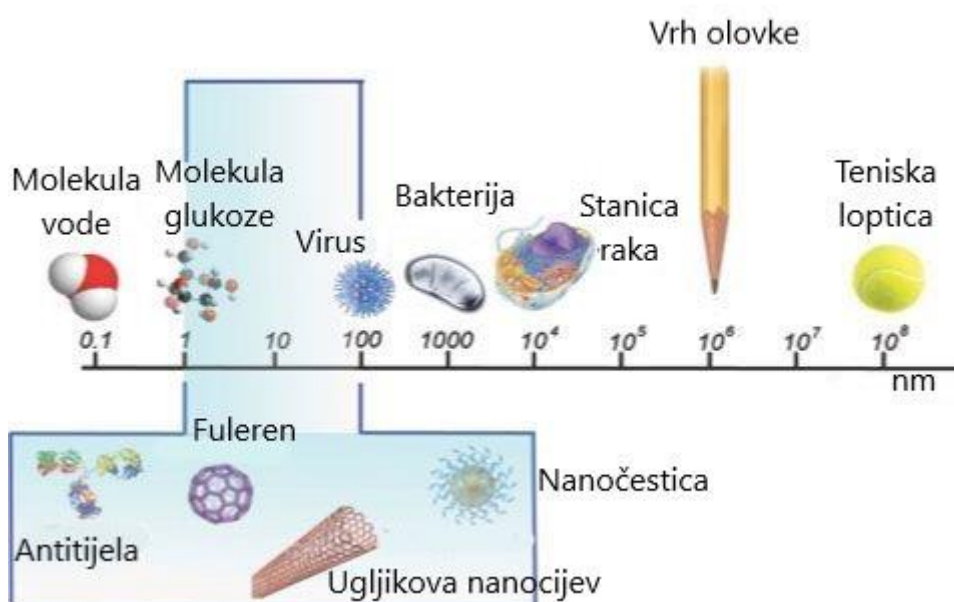
S obzirom na to da se s adsorbensima radi u raznim okolišnim uvjetima, poput visoke temperature, vjetrova, valova, kiše, sunca i slično, potrebno je također osigurati i njihovu veliku izdržljivost i trajnost. Zadnji kriterij koji utječe na odabir adsorbensa je cijena, u koju se, osim cijene nabavke adsorbirajućeg materijala, ubrajaju i cijena njegovog skladištenja i transporta ([www.ukpandi.com](http://www.ukpandi.com), 2014).

S obzirom na navedene kriterije poželjno je odabrati adsorbens koji je cjenovno prihvatljiv, velikog kapaciteta zadržavanja zagađenja, otporan na okolišne uvjete i koji je velike adsorpcijske površine. U većini slučajeva nije moguće zadovoljiti sve navedene uvjete te se često moraju raditi kompromisi.



### 3. NANOTEHNOLOGIJA

Pojam nano dolazi iz grčkog jezika i znači patuljak, riječ tehnologija može se rastaviti na dvije riječi, tehno, koja označava vještinu, i logika, koja označava proučavanje. Spajanjem tih riječi dobije se opisno značenje pojma nanotehnologija koje kaže da je to vještina proučavanja malih stvari, a točna definicija bi rekla da je to skup disciplina koji se bave proučavanjem, istraživanjem, razvojem i primjenom uređaja, struktura i sustava s ciljem otkrivanja čestica na *nanoskali*. Glavni cilj nanotehnologije je razumijevanje procesa koji se događaju na nanorazini, razvoj instrumenata kojima bi se omogućila sinteza nanomaterijala, otkriće novih nanočestica i bolje upoznavanje sa svojstvima otkrivenih čestica (Hrvatska enciklopedija, 2021). Prva upotreba nanočestica datira u četvrto stoljeće kada su Rimljani upotrebom nanočestica izradili čašu - Likurgov pehar, koja, ovisno o kutu upada svjetlosnih zraka, daje zelenu ili crvenu boju (Bayda et al., 2019). Pojava je dugi niz godina ostala tajna, kao i način na koji su je njeni tvorci postigli, sve dok nije došlo do razvoja transmisijskog i skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Njihovim razvojem omogućeno je promatranje sitnih čestica koje su danas poznate pod nazivom nanočestice. Prefiks *nano* u matematičkom smislu označava milijarditi dio ( $10^{-9}$ ) te se najčešće koristi za označavanje duljine ili vremena. Slika 3-1. prikazuje usporedbu veličina na *nanoskali*.



Slika 3-1. Usporedba veličina na *nanoskali* (prema El-Diasty i Salem, 2013)

Nanočestice svojim karakterističnim svojstvima otvaraju jedan sasvim novi dio znanosti, koji će daljnjim razvojem omogućiti izradu materijala bolje kvalitete i manje štetnosti za čovjeka i okoliš.

Iako je potrebno još puno vremena za razvoj nanotehnologije, neke nanočestice se već danas koriste u raznim industrijskim granama. Tako se nanočestice mogu pronaći u kozmetici, kao dodatci bojilima i u kremama za sunčanje. Također, nanomaterijali su svoju primjenu našli i u tekstilnoj industriji, gdje se dodaju odjeći s ciljem postizanja vodootpornosti, zaštite od sunčevih zraka te kao antibakterijski premazi na odjeći za novorođenčad. Osim navedenog koriste se i u prehrambenoj industriji, gdje se dodaju kako bi se postigla dulja svježina proizvoda i povećala njihova nutritivna vrijednost. Svoju upotrebu nanomaterijali su našli i u izradi plastike, tonera za printere, ambalaže za hranu, proizvodima za zaštitu bilja i igračkama i dr. (euon.echa.europa.eu).

Proizvodnja predmeta i materijala potrebnih za život i industrijske procese uzrokuje određeno zagađenje okoliša. Tako se okoliš može zagađiti tijekom samog procesa proizvodnje materijala, procesa proizvodnje proizvoda, upotrebe gotovih proizvoda te odlaganja proizvoda nakon završetka vijeka njihove upotrebe. Kada se govori o nanomaterijalima i zagađenju, koje nastaje tijekom njihove proizvodnje, govori se o sitnim česticama koje se tijekom procesa proizvodnje oslobode u atmosferu, ili o korištenju praškastih tvorevina, koje, padom na površinu ili odjeću radnika, bivaju iznesene u okoliš.

Prilikom promatranja zagađenja, koje uzrokuju nanočestice, koriste se dva temeljna pristupa, koja su razvijena na temelju brojnih istraživanja i studija. Metoda analize protoka tvari (engl. *Material flow analysis*, MFA) tijekom njihovog „životnog vijeka“ predstavlja prvi pristup promatranja zagađenja. Ovaj pristup predviđa emisiju nanočestica u okoliš, koja se događa za vrijeme proizvodnje, upotrebe i odlaganja nanomaterijala (slika 3-2). Drugi pristup, odnosno metoda modeliranja ekološke sudbine zagađivala (engl. *Environmental fate modeling*, EFM) proučava taloženje, prijenos i transformaciju nanočestice nakon njezine emisije u okoliš (slika 3-3) (Martinez et al., 2020).

Podaci dobiveni navedenim modelima, zbog manjka informacija o nanočesticama, se ne mogu uzeti kao potpuno točni podatci, ali predstavljaju dobru podlogu za daljnja istraživanja emisije nanočestica (Dale et al., 2015).



Slika 3-2. Shematski prikaz metode analize protoka tvari (prema Martinez et al., 2020)



Slika 3-3. Shematski prikaz metode koja pretpostavlja ekološku sudbinu zagađivača nakon odlaganja (prema Martinez et al., 2020)

Prema provedenim istraživanjima količina nanočestica, koje se oslobode u okoliš prilikom korištenja proizvoda s nanomaterijalim, utvrđeno je da se njihovo oslobađanje u okoliš događa trenutno i čitavo vrijeme tijekom korištenja proizvoda s nanomaterijalima, kada se one nalaze u sprejevima ili gumama. Iz ovoga se može vidjeti kako se veliki dio zagađenja događa i prije nego što se proizvod smatra otpadom. Sama količina štetnosti nanočestica usko je povezana s njihovim kemijskim i fizikalnim svojstvima, a njihova toksičnost, ovisi o procesima koji će se događati zbog okolišnih uvjeta (Nowack et al., 2011).

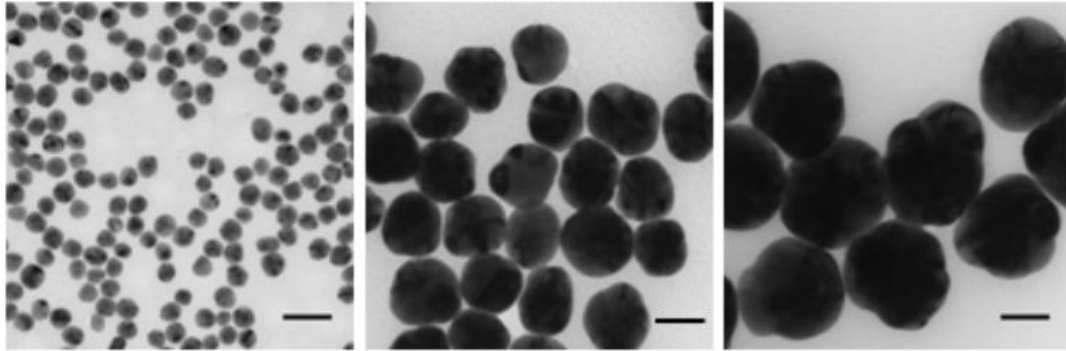
### 3.1. Nanomaterijali

Pojam materijala označava atome povezane kemijskim vezama u molekule, a ovisno o vrsti atoma i vezi između njih, takve strukture mogu imati različita svojstva. Kada se govori o nanostrukturiranim materijalima tj. nanomaterijalima postoje dva kriterija kojima se određuje pripada li određeni materijal toj skupini. Prvi kriterij se odnosi na samu veličinu čestica od kojih je materijal građen. Naime, materijal se smatra *nanomaterijalom* ukoliko se jedna od njegovih dimenzija nalazi u rasponu od 1 do 100 nm. Kako bi se materijali preciznije klasificirali određuje se i volumno specifična površina čestica (engl. *Volume specific surface area*, VSSA) što omogućava definiranje vanjskih i unutrašnjih površina materijala u odnosu na njegov volumen. Kao mjerna jedinica koristi se kvadratni metar po kubičnom centimetru ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ), pri čemu se nanomaterijalima smatraju svi materijali sa  $\text{VSSA} \geq 60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  (Turney, 2010).

Postoji veliki broj parametara prema kojima se nanomaterijali mogu podijeliti, no najčešće korištena podjela je s obzirom na dimenzije i sastav. Nanomaterijali se još mogu podijeliti i prema izvoru, pa tako nanomaterijali mogu biti prirodnog podrijetla, izrađeni zbog ljudske potrebe, ili nusprodukt industrijskih procesa. Prema dimenzijama nanomaterijali se dijele na nultodimenzionalne strukture, jednodimenzionalne strukture, dvodimenzionalne strukture i trodimenzionalne strukture (www.nanowerk.com, 2007):

- Nultodimenzionalne strukture, 0D (engl. *Zero dimensional*)

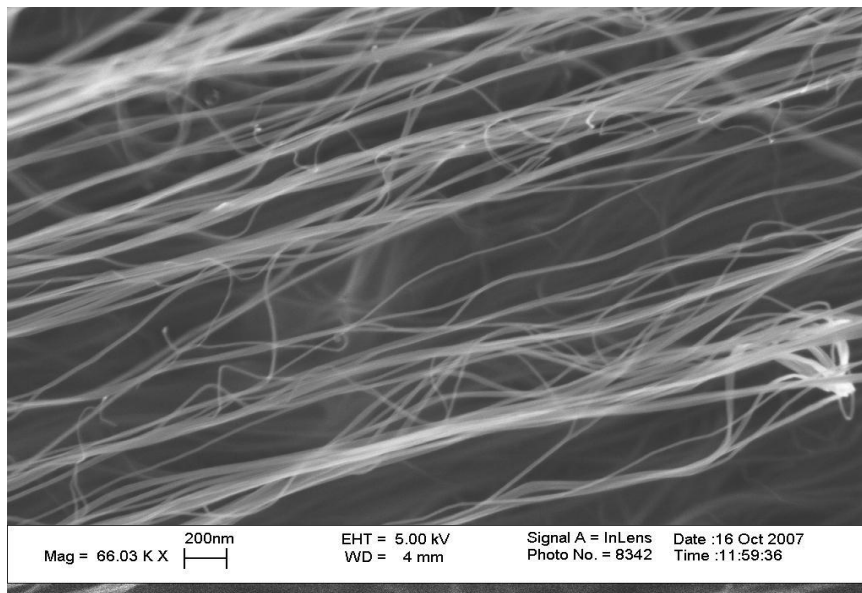
Nultodimenzionalne strukture su nanomaterijali kod kojih su sve dimenzije manje od 100 nm, odnosno sve se dimenzije mogu mjeriti na nanoskali (slika 3-4). Takvi su materijali vrlo niske toksičnosti, jeftini su za proizvodnju i jako su dobrih električnih i optičkih svojstava. Ovoj skupini materijala pripadaju nanočestice, grafitne i ugljikove kvantne točke i klasteri. Njihova primjena uvelike je izražena u biomedicini, a osim u biomedicini koriste se i za izradu infracrvenih detektora, lasera, dioda te solarnih ćelija. Također, u novije se vrijeme često dodaju u boje i u automobilske gume te se očekuje kako će se daljnjim istraživanjem naći još više primjene ovih nanomaterijala (Wang et al., 2020).



**Slika 3-4.** Nanočestice veličine 20, 60 i 100 nm gledano pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa (Lara et al, 2011)

- Jednodimenzionalne strukture, 1D (engl. *One dimensional*)

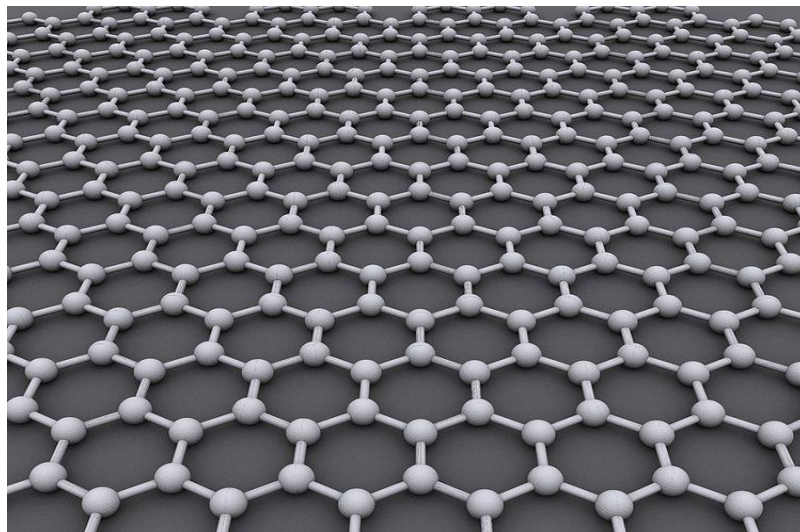
Kod ovih nanomaterijala jedna dimenzija se nalazi izvan nanoskale, što znači da je jedna dimenzija veća od 100 nm, a preostale dvije su manje od 100 nm (slika 3-5). Najpoznatiji predstavnici ove grupe nanomaterijala su nanocijevi, nanovlakna i nanožice. U posljednjem desetljeću sve se više istražuju i pokušavaju naći mogući načini njihove primjene (Singh et al., 2020).



**Slika 3-5.** Prikaz nanocijevi promjera 1-2 nm gledano kroz skenirajući elektronski mikroskop (www.nisenet.org, 2014)

- Dvodimenzionalne strukture, 2D (engl. *Two dimensional*)

Karakteristika ovih materijala je to da su im dvije dimenzije izvan nanoskale; najčešće su to duljina i širina. Zbog svojih mehaničkih svojstava, rastezljivosti, hidrofobnosti i visokotemperaturne izdržljivosti, razmatra se korištenje ovih nanomaterijala u elektrotehnici, zrakoplovnoj i kemijskoj industriji, pa čak i kao filtera za vodu. Oblikom podsjećaju na pločice ili listiće, a u tu skupinu nanomaterijala pripadaju nanofilmovi, nanopremazi i nanoslojevi. Najvažniji predstavnik 2D nanomaterijala je grafen, prikazan na slici 3-6, koji je uspješno izdvojen 2004. godine. Grafen predstavlja dvodimenzionalnu mrežu ugljikovih atoma heksagonalne strukture (Hrvatska enciklopedija, 2021). Brojni znanstvenici vjeruju kako će grafen u budućnosti potpuno zamijeniti silicij. Grafen je danas svoju primjenu našao u mobitelima kao sloj za hlađenje, teniskim reketima, grafenskim sensorima za brzo detektiranje molekula te u automobilima, gdje se koristi za smanjenje buke zajedno sa sintetskim proizvodima (Tiwari et al., 2012).



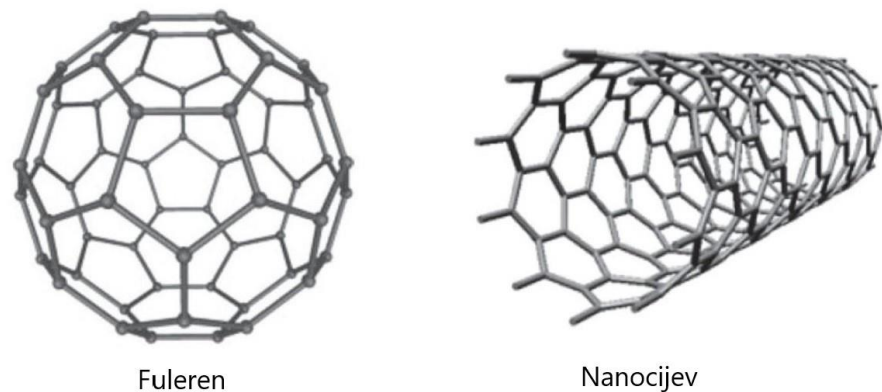
**Slika 3-6.** Strukturni prikaz grafena (Ereš, 2019)

- Trodimenzionalne strukture 3D (engl. *Three dimensional*)

Ovim nanomaterijalima sve dimenzije prelaze nanoskalu. Iako veličinom dimenzija, koje su veće od 100 nm, ovi materijali ne bi trebali pripadati grupi nanomaterijala, veličina čestica koje ih izgrađuju su manje od 100 nm. Posljednjih nekoliko godina sintetiziran je velik broj ovakvih materijala. Najpoznatiji predstavnici ove skupine nanomaterijala su nanokompoziti, snopovi nanočestica i višeslojne nanostrukture (Tiwari et al., 2012).

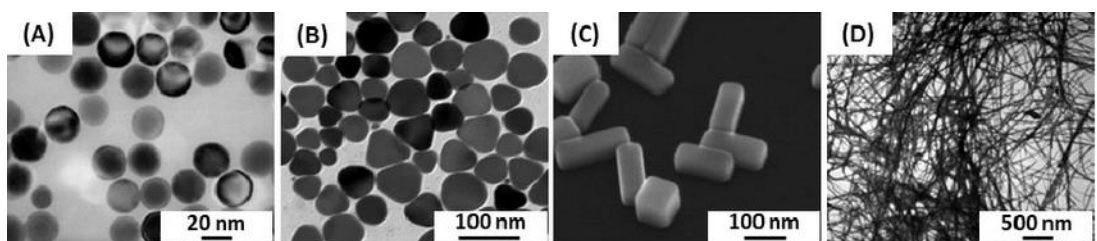
S obzirom na sastav, nanomaterijali se dijele na nanomaterijale ugljične građe, nanomaterijale anorganske građe, nanomaterijale organske građe i kompozitne materijale (www.azonano.com, 2007):

- Nanomaterijale ugljične građe, koji su izgrađeni od ugljika, a mogu biti građeni poput šupljih sfera, elipsoida ili cilindra. Sferni i elipsoidni nanomaterijali se zajedničkim imenom zovu fulereni, a cilindrični, ugljikove nanocijevi (engl. *Carbon nanotubes*, CNT). Osim navedenih, u ovu kategoriju mogu se ubrojiti i grafen i ugljikova nanovlakna za koja se može reći da su ista kao i CNT, uz razliku u građi koja je kod nanovlakana u obliku stošca (slika 3-7).



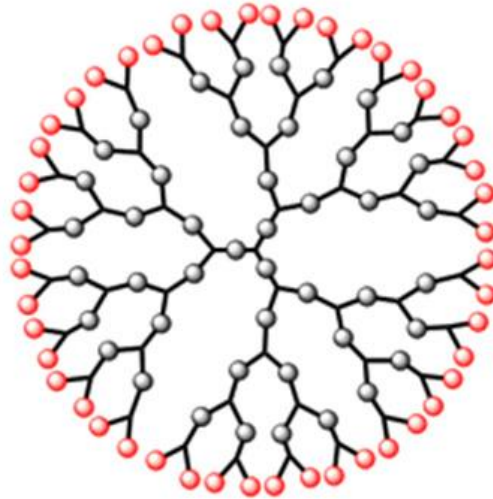
**Slika 3-7.** Strukturni prikaz fulerena i nanocijevi (prema www.naturphilosophie.co.uk, 2014)

- Nanomaterijali anorganske građe, koji se dobivaju sintezom iz metala, kao što su željezo, zlato i srebro, ili metalnih oksida poput cinkova oksida (ZnO), manganova dioksida (MnO<sub>2</sub>) i titanijeva dioksida (TiO<sub>2</sub>) (slika 3-8.).



**Slika 3-8.** Nanomaterijali anorganske građe izgrađeni od srebra. Pod (a) su prikazane srebne nanosfere, (b) prikazuje nanoprizme, (c) prikazuje nanopoluge, pod (d) se nalaze nanožice. Svi oblici su promatrani kroz transmisijski elektronski mikroskop (Loiseau et al., 2019)

- Nanomaterijali organske građe, od kojih je najznačajniji dendrimer, čiji se strukturni prikaz nalazi na slici 3-9. Dendrimeri su polimerne molekule uređene i razgranate građe.



**Slika 3-9.** Strukturni prikaz dendrimera kao glavnog predstavnika nanomaterijala izgrađenih od organskih spojeva (Singh et al., 2014)

- Kompozitni materijali, koji nastaju spajanjem nanočestica u slojeve, nanočestica s nanočesticama ili nanočestica s granuliranim materijalima. Iako je sama nanotehnologija tek u početku razvitka, ovi materijali se već dodaju u autodijelove i materijale za ambalažu s ciljem poboljšanja svojstava primarnih gradivnih materijala.

### 3.1.1. *Proizvodnja nanomaterijala*

Proces izrade materijala na nanorazini naziva se nanoproizvodnja (engl. *Nanomanufacturing*). Sama proizvodnja nanomaterijala se sastoji od velikog broja procesa, koji se općenito mogu svrstati u proizvodnju po principu „od dna prema vrhu“ (engl. *Bottom-up method*) i proizvodnju po principu „od vrha prema dnu“ (engl. *Top-down method*) (Slika 3-10) (Picraux, 2021).

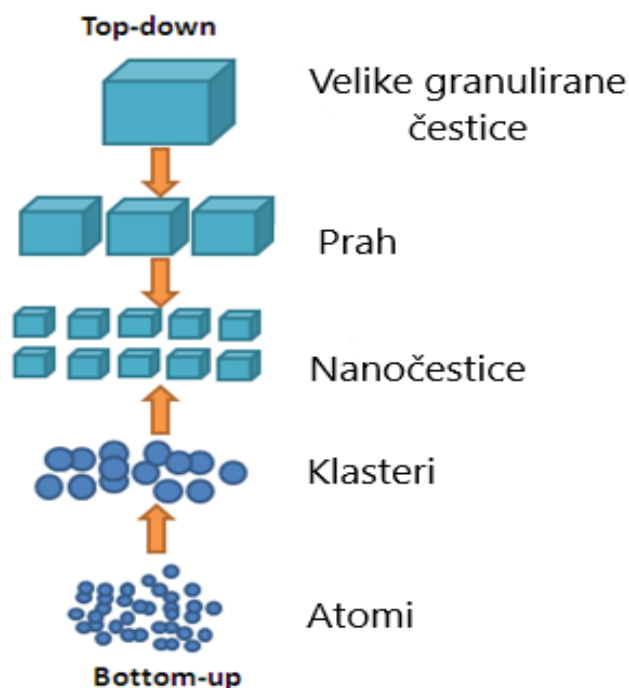


- *Bottom-up* pristup proizvodnji nanomaterijala

Ovakav pristup proizvodnji podrazumijeva proizvodnju nanomaterijala od dna, odnosno spaja se atom po atom ili klaster po klaster sve dok se ne dođe do krajnjeg proizvoda, a to je nanočestica (slika 3-10). Ovaj proces može se opisati kao slaganje kocki u cjelinu, što se postiže raznim kemijskim i fizikalnim procesima kao što su sol-gel proces, vakuumsko taloženje, isparavanje, raspršivanje itd. Prednost ovakvog pristupa u odnosu na *top-down* je u tome što se čestice mogu finije obraditi i uz manje ostataka (Picraux, 2021).

- *Top-down* pristup proizvodnji nanomaterijala

Ovakvim se načinom proizvodnje veće čestice, postupcima litografije, mljevenja i laserske ablacije, trgaju odnosno režu do sitnijih čestica. Glavni nedostaci ovakvog pristupa su potrošnja velike količine energije, nastajanje značajne količine otpada (ne može se iskoristiti ukupna količina početnog materijala) te razvoj velike količine topline mljevenjem krupnih čestica (slika 3-10.) (Picraux, 2021).

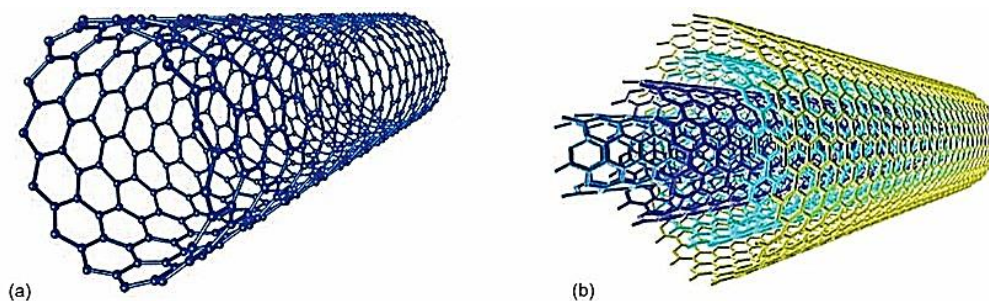


**Slika 3-10.** Tijek sinteze nanomaterijala ovisno o odabranom pristupu (prema [www.ques10.com](http://www.ques10.com), 2018)

### 3.2. Ugljikove nanocijevi

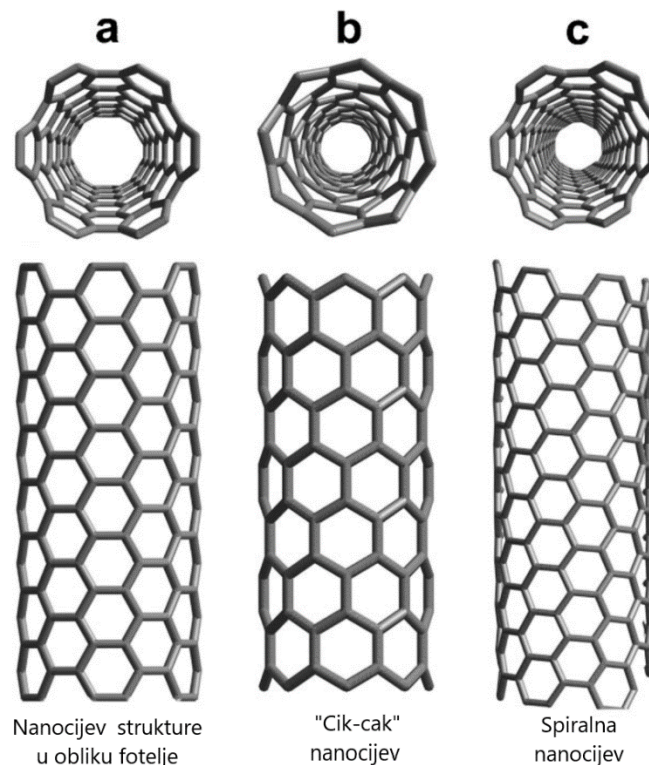
Ugljikove nanocijevi su jednodimenzionalni nanomaterijali izrađeni od grafita, kojima se duljina mjeri u milimetrima, a promjer u nanometrima. Otkrivene su sasvim slučajno 1991. godine kada je japanski fizičar Sumio Iijima istraživao svojstva fullerena. Prilikom sinteze fullerena zamijetio je na katodi pojavu dugog i tankog materijala koji je kasnije nazvan nanocijev (www.nec.com). Naziv *cijev* su dobile iz razloga što su one zapravo načinjene od jednog ili više slojeva grafena koji se saviju u cijev, pri čemu su veze između ugljika nastale  $sp^2$  hibridizacijom (Fredriksson, 2014). Postupkom hibridizacije dolazi do miješanja atomskih orbitala različitih vrsta, ali slične energije. Kod  $sp^2$  hibridizacije dolazi do miješanja jedne s-orbitale i dviju p-orbitala koje se nalaze u istoj ravnini, a kut između ovih orbitala iznosi  $120^\circ$  (Struna, 2021).

Prema broju slojeva grafena, nanocijevi se dijele na jednoslojne ugljikove nanocijevi (engl. *Single walled carbon nanotubes*, SWCN) i višeslojne ugljikove nanocijevi (engl. *Multi walled carbon nanotubes*, MWCN) (slika 3-11).



**Slika 3-11.** (a) Jednoslojna ugljikova nanocijev, (b) Višeslojna ugljikova nanocijev (Abro et al., 2019)

Osim ove podjele, nanocijevi se mogu promatrati i prema načinu zavijenosti slojeva grafena. Pa tako nanocijevi mogu biti tzv. „cik-cak“ nanocijevi (engl. *Zig-zag*), tzv. nanocijevi strukture u obliku fotelje (engl. *Armchair*) i spiralne nanocijevi (engl. *Chiral*), a njihov izgled je prikazan na slici 3-12. (Gorkina, 2015).



**Slika 3-12.** Vrste CNT-a s obzirom na zakrivljenost i način motanja slojeva grafena. Pod (a) nalazi se nanocijev strukture u obliku fotelje, koja nastaje horizontalnim savijanjem sloja grafena, (b) označava cik-cak nanocijev nastalu vertikalnim savijanjem sloja grafena, dok (c) predstavlja spiralnu strukturu nanocijev (prema Gorkina, 2015)

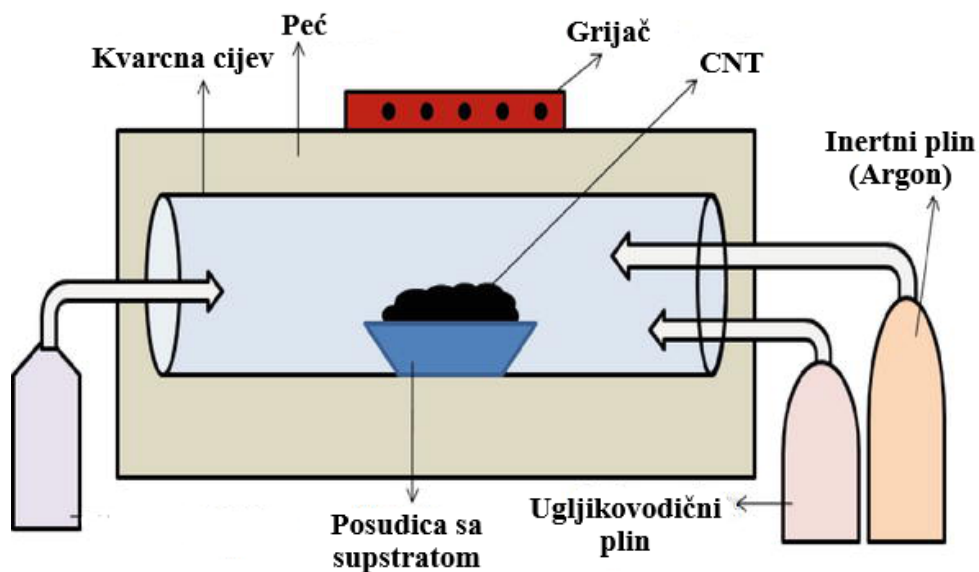
### 3.2.1. Sinteza ugljikovih nanocijevi

Najčešće korištene metode sinteze ugljikovih nanocijevi su kemijsko taloženje isparavanjem (engl. *Chemical vapor deposition*, CVD), električno pražnjenje pomoću električnog luka (engl. *Electric arc discharge*, EAD) i laserska ablacija (engl. *Laser ablation*). Ono što predstavlja veliki problem prilikom sinteze ugljikovih nanocijevi je katalizator, koji nakon nekog vremena više ne potiče stvaranje nanocijevi, zbog čega su znanstvenici do sada uspjeli sintetizirati samo nanocijevi od svega nekoliko centimetara. (Jagadeesan et al., 2020)

- Metoda kemijskog taloženja isparavanjem

Kod ove se metode, unutar peći, koja je zagrijana na temperaturu od 500 °C do 900 °C, postavlja se kvarcna cijev. Unutar kvarcne cijevi smješta se posuda sa supstratom, koji je presvučen katalizatorima za nanočestice, a sama cijev je ispunjena inertnim plinom

(argonom). Zatim se u cijev pušta ugljikovodični plin (npr. metan), koji, zbog visoke temperature, prolazi kroz proces pirolize pri čemu se stvara para sastavljena od ugljikovih atoma. Ugljikovi atomi u pari se spajaju Van der Waalsovima silama i tvore višeslojne ugljikove nanocijevi. Kao supstrat se koriste zeolit, silicijev dioksid i silicijska ploča presvučena česticama željeza. Za sintezu jednoslojnih nanocijevi kao katalizatori se koriste različiti metali (željezo, kobalt, nikal, molibden itd.). Nakon sinteze potrebno je nanocijevi dodatno obraditi kako bi se uklonile nečistoće (Jagadeesan et al., 2020). Shematski prikaz peći za sintezu ugljikovih nanocijevi metodom kemijskog taloženja isparavanjem prikazan je na slici 3-13.

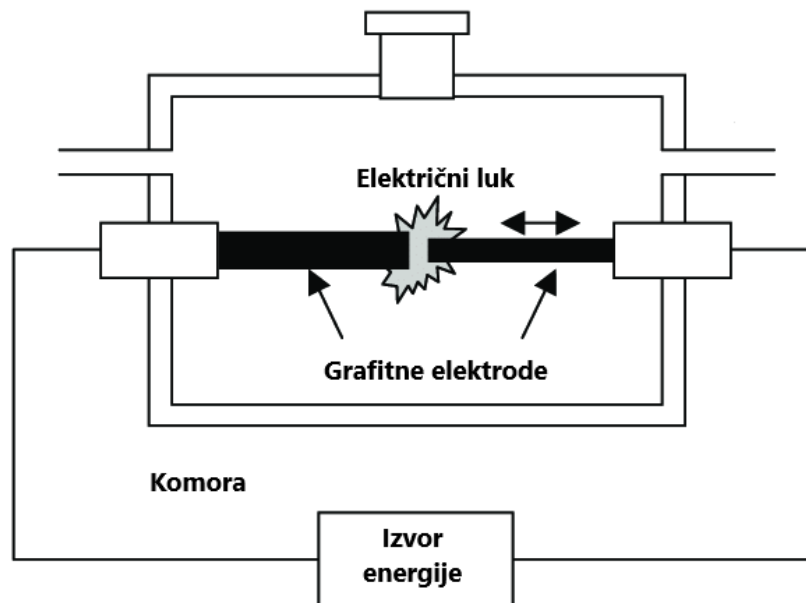


**Slika 3-13.** Shematski prikaz peći u kojoj se odvija sinteza nanocijevi metodom kemijskog taloženja isparavanjem (prema Jagadeesan et al., 2020)

- Metoda električnog pražnjenja pomoću luka

Unutar kvarcne komore ispunjene helijem ili argonom pod tlakom od 50 mbar do 700 mbar postavljaju se dvije grafitne elektrode na razmaku od 1 milimetar, te se na njih djeluje potencijalom od 20 V do 25 V. Zbog djelovanja ovih uvjeta između elektroda nastaje električni luk koji će uzrokovati ionizaciju anode i prijenos iona do katode, gdje će se taložiti i uzrokovati nastajanje nanocijevi. Kako se povećava količina nanocijevi, anoda se smanjuje. Tijekom cijelog procesa bitno je držati elektrode na razmaku od 1 milimetar i pod određenom

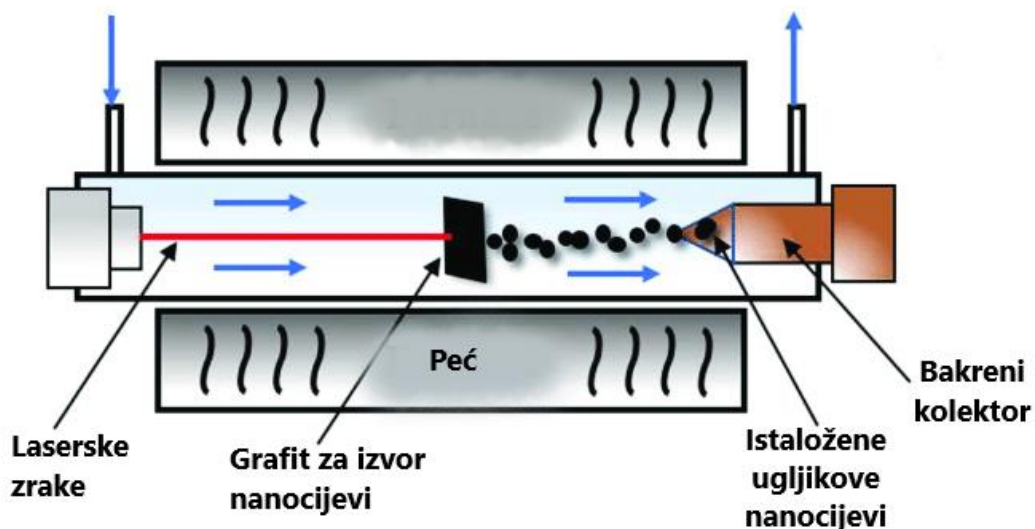
temperaturom (Hirlekar, 2009). Na slici 3-14 dan je shematski prikaz sinteze ugljikovih nanocijevi metodom električnog pražnjenja pomoću luka.



**Slika 3-14.** Shematski prikaz metode s električnim lukom (prema Kingston i Simard, 2003)

- Metoda laserske ablacije

Unutar komore ispunjene argonom pod temperaturom od 1200 °C postavlja se grafit koji se pogađa kontinuiranim ili impulsnim laserskim zrakama. Svakim udarom laserske zrake u grafit, oslobađa se ugljik, koji je nošen argonom do ohlađenog bakrenog kolektora, gdje taloženjem nastaju nanocijevi. Ukoliko se koriste impulsne zrake može se kontrolirati količina nastalih nanocijevi, jer je broj udaraca zraka proporcionalan količini isparenih atoma ugljika (Jagadeesan et al., 2020). Na slici 3-15 dan je shematski prikaz sinteze ugljikovih nanocijevi metodom laserske ablacije.



**Slika 3-15.** Shematski prikaz metode sinteze nanocijevi laserskom ablacijom (prema Lu et al., 2019)

### 3.2.2. Svojstva ugljikovih nanocijevi

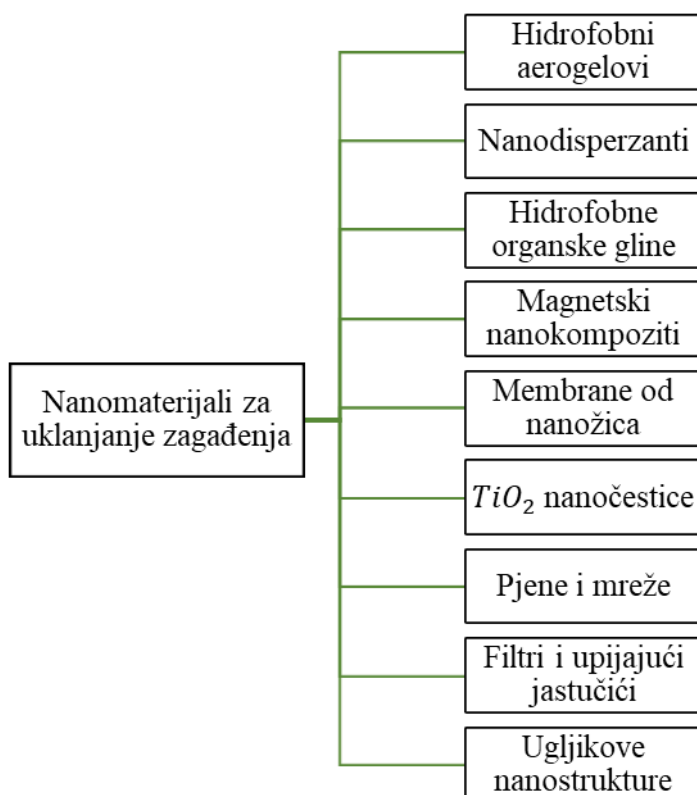
Svojstva nanocijevi usko su povezana sa  $sp^2$  vezama između ugljikovih atoma i zavijenosti nanocijevi. Ono što ističe ove nanomaterijale od drugih je mala gustoća koja iznosi 1,3-1,4 g/cm<sup>3</sup>, toplinska i električna vodljivost, elastičnost i izuzetna izdržljivost (Obitayo i Liu, 2012).

Sama električna svojstva su ovisna o promjeru nanocijevi i stupnju zavijenosti te se nanocijevi, s obzirom na smjer njihove zavijenosti, mogu se ponašati kao poluvodiči ili metali. Istraživanja su pokazala da jednoslojne nanocijevi mogu imati gustoću struje od čak 10<sup>7</sup> A/cm<sup>2</sup>, a pretpostavlja se da bi mogle podnijeti i gustoću struje od 10<sup>13</sup> A/cm<sup>2</sup> (www.azonano.com, 2018).

Upravo zbog jakih veza između ugljikovih atoma, nanocijevi se smatraju jednim od najčvršćih materijala otkrivenih do sada. Ovo potvrđuje mjerenje u kojem je dokazano da vlačna čvrstoća iznosi 63 GPa. Osim vlačne čvrstoće, jedno od vrlo bitnih svojstava ugljikovih nanocijevi je i elastičnost. Naime, ugljikove nanocijevi imaju malu mogućnost deformacija (Saifuddin et al., 2012).

#### 4. PRIMJENA NANOMATERIJALA U SANACIJI NAFTNIH ZAGAĐENJA

Dosada razvijenim metodama sanacije naftnih zagađenja, ponekad se ne može ukloniti cijelo zagađenje ili sam postupak sanacije dugo traje. Razvojem nanotehnologije otvaraju se mogućnosti razvitka tehnologija brže i bolje sanacije zagađenja s kojom se ne bi štetilo okolišu i živim bićima. Primjenom raznih kemijskih spojeva i njihovih fizikalnih svojstava nastoje se izdvojiti ugljikovodici s vodene površine bez sakupljanja vode. Metode sanacije naftnih zagađenja koje se temelje na upotrebi nanomaterijala prikazane su na slici 4-1. (www.nanowerk.com, 2011).



**Slika 4-1.** Podjela do sada predloženih metoda sanacije naftnih zagađenja primjenom nanotehnologije (prema www.nanowerk.com, 2011)

##### 4.1. Hidrofobni aerogelovi

Općenito aerogelovi se izrađuju sol-gel postupkom te zapravo predstavljaju nanomaterijale koji su izuzetno velikih kontaktnih površina i velike poroznosti. Danas se najviše koriste za toplinsku izolaciju i za smanjenje buke, za što su zaslužna svojstva poput malog modula elastičnosti, niske toplinske vodljivosti te niskog indeksa loma svjetlosti.

Kada se radi sanacija naftnih zagađenja koriste se hidrofobni aerogelovi, koji plutaju na vodenoj površini zagađenoj ugljikovodicima i upijaju ih (Reynold et al., 2001.). Najvažniji predstavnik ove skupine je  $\text{CF}_3$ - aerogel koji je sintetiziran postupcima hidrolize i kondenzacije, korištenjem tetrametil ortosilikata ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ), 3,3,3, trifluoropropil-trimetoksisilan ( $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) te vode ( $\text{H}_2\text{O}$ ) i metanola ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Prema Reynolds et al. (2001)  $\text{CF}_3$ - aerogel pokazuje sljedeće mogućnosti:

- U potpunosti uklanja naftu pri omjeru nafte i aerogela 3,5, pri čemu se stvara čvrsta masa koju je vrlo lako moguće ukloniti s vodene površine.
- Stvara emulziju pri omjeru nafte i aerogela od 4,6 do 14, koja se vrlo lako odvaja od vode.
- Adsorbira dio nafte pri omjeru nafte i aerogela od 16 i više.
- Može se koristiti i do dva puta te kod različitih vrsta nafte.
- Upija od 40 do 140 puta više ugljikovodika od silicijskog aerogela.
- Ima veću sposobnost upijanja kada nije u praškastom obliku.

#### 4.2. Nanodisperzanti

Disperzanti su kemijske tvari koji sadrže površinske aktivne tvari pomoću kojih se smanjuje površinska napetost između vode i nafte. Glavni cilj primjene disperzanata je raspršivanje nafte mrlje u manje kapljice, koje će se zarobiti u stupcu vode nakon čega će kapljice biti odnesene energijom mora na druge lokacije, čime će se smanjiti koncentracija zagađenja na mjestu zagađenja. Potom se razgradnja raspršenih ugljikovodika prepušta bakterijama, koje se hrane ugljikom i tako razgrađuju ugljikovodike. Nedostatak trenutnih komercijalnih disperzanata je njihov sastav zbog kojeg su isti često toksični za živi svijet u vodi te se zbog toga teži izumu nanodisperzanata.



#### 4.3. Hidrofobne organske gline

Gline su izuzetno porozni, ali ne i propusni spojevi, pri čemu primjenom određenih površinski aktivnih tvari dolazi do stvaranja hidrofobnih (vodoodbojnih) organskih glina. Istraživanja provedena od strane Carmody et al. (2007) dokazuju da se ove vrste glina mogu koristiti prilikom sanacija izljeva ugljikovodika zbog velike hidrofobnosti, velikog kapaciteta zadržavanja i sorpcije ugljikovodika. Glavni nedostatak hidrofobnih organskih glina je cijena proizvodnje, zbog čega se zamjenjuju jeftinijim adsorbirajućim materijalima.

#### 4.4. Magnetski nanokompoziti

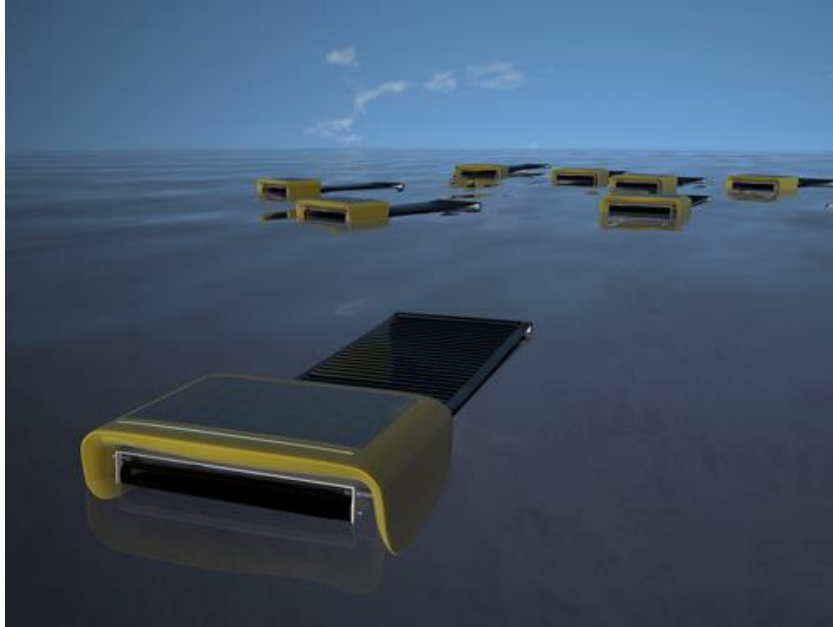
Magnetski nanokompoziti (engl. *Magnetic nanocomposite*) nastaju spajanjem magnetskih materijala, poput bakra, nikla i kobalta sa funkcionalnom skupinom, koja je zadužena za određena svojstva, a u ovom slučaju to je feromagnetičnost ([www.cd-bioparticles.com](http://www.cd-bioparticles.com)). Dodavanjem ovakvih materijala na razlivenu naftu dolazi do prodora nanočestica u naftnu mrlju, vezanja ugljikovodika, nakon čega se, pomoću većih magneta, ovakav materijal može ukloniti s površine vode, pri čemu se uklanja i naftna mrlja (Singh et al., 2019).

#### 4.5. Membrane od nanožica

Membrane od nanožica (engl. *Nanowire membranes*) su izrađene od kalijeva manganata ( $K_2MnO_4$ ) te mogu upiti do 20 puta veću količinu nafte od svoje mase. Zbog istaknutih hidrofobnih svojstava mogu plutati na vodenoj površini bez da pritom dolazi do adsorpcije vode. Navedene membrane izgledaju poput tankih papira, koji su građeni od velikog broja malih žica, čime se dobiva velika kapilarnost (Atiken et al., 2004).

Istraživači s američkog Tehnološkog instituta Massachusetts (engl. *Massachusetts Institute of Technology*, MIT) razvili su prvog robota načinjenog od nanožica. Ovaj prototip, naziva *Seaswarm* (slika 4-2) se pokreće pomoću fotonaponskog transportnog remena izrađenog od nanožica. Prilikom njihovog kretanja po vodenoj površini oni fizički uklanjaju zagađenje, što ih zapravo čini *skimmerima*. Njihova prednost u odnosu na klasične *skimmere* je samostalnost u radu, malene dimenzije zbog kojih mogu raditi u vrlo uskim i nedostupnim

mjestima, mogućnost komunikacije između robota pomoću globalnog navigacijskog sustava (engl. *Global Positioning System, GPS*) ili Wi-Fi-a (tehnologija bežičnog umrežavanja koja se koristi za lokalno umrežavanje uređaja), čime se javlja mogućnost njihova usmjeravanja na područja koja nisu očišćena (senseable.mit.edu/seaswarm, 2010).



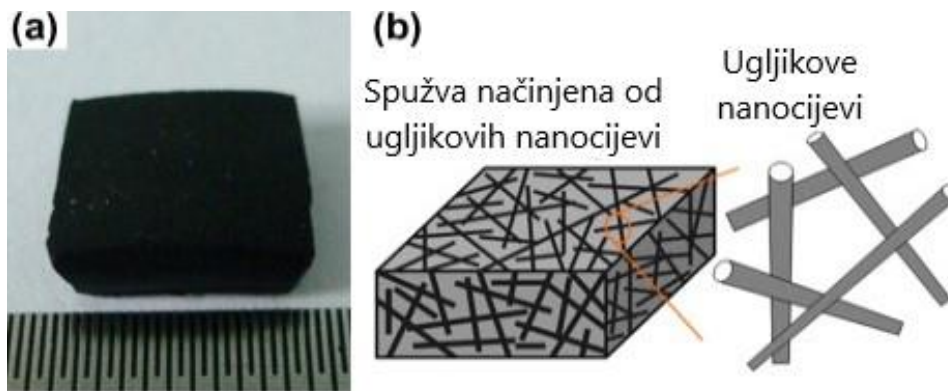
**Slika 4-2.** Prikaz robota Seaswarm, koji bi u „roju“ sanirali naftno zagađenje na vodenoj površini (senseable.mit.edu/seaswarm, 2010)

#### 4.6. Upotreba $\text{TiO}_2$ nanočestica

Prilikom izljeva ugljikovodika na vodenu površinu dolazi do zagađenja ekosustava za brojne biljne i životinjske vrste. Zadržavanje zagađenja u vodi je vrlo dugo zbog dugog trajanja mikrobioloških procesa razgradnje ugljikovodika. Stoga se posegnulo razvoju novih metoda i pristupa sanaciji takvih zagađenja, a jedna od tih metoda je i korištenje nanočestica izrađenih od titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ), na način da se postupkom fotokatalitičke detoksikacije ubrzava proces oksidacije ugljikovodika (koji je inače vrlo spor) čime dolazi do uništenja ugljikovih spojeva. Glavni nedostatak ove metode je stvaranje spojeva povećane toksičnosti (Ziulli i Jardim, 2001).

#### 4.7. Ugljikove nanostrukture

Glavni predstavnik ove skupine nanomaterijala su spužve načinjene od ugljikovih nanocijevi, koje predstavljaju revolucionarnu tehnologiju u sanaciji izljeva ugljikovodika na vodenim površinama (slika 4-3). Do njihove sinteze došlo je iz teorijske pretpostavke da će dodavanje manje količine bora (B) stvoriti nabore i uzrokovati savijanje nanocijevi (Williams, 2013). Nakon što se ova pretpostavka izvela eksperimentalno došlo je do nastanka spužve, koja ima veliki potencijal za razvoj u širokom spektru tehnologija.



**Slika 4-3.** (a) sintezirana spužva od nanocijevi, (b) shematski prikaz unutrašnjosti spužve načinjene od velikog broja nanocijevi (Gui et al., 2010)

Proces koji se koristi za sintezu CNT spužvi je kemijsko taloženje isparavanjem. Kao prekursor katalizatora koristi se ferocen (diciklopentadienil-željezo  $C_{10}H_{10}Fe$ ), a kao izvor ugljika 1,2 diklorobenzen ( $C_6H_4Cl_2$ ). Ferocen u prahu je otopljen u 1,2 diklorobenzenu, nakon čega se otopina utiskuje u kvarcnu cijev koja se nalazi u peći zagrijanoj na temperaturi od  $860\text{ }^{\circ}C$  i ispunjenoj mješavinom argona (Ar) i vodika ( $H_2$ ). Kao supstrat koristi se kvarcna ploča dimenzija  $5,08 \times 2,54$  cm, a nakon četiri sata provedbe procesa dobije se spužva veličine od 0,8 cm do 1 cm (Gui et al., 2010).

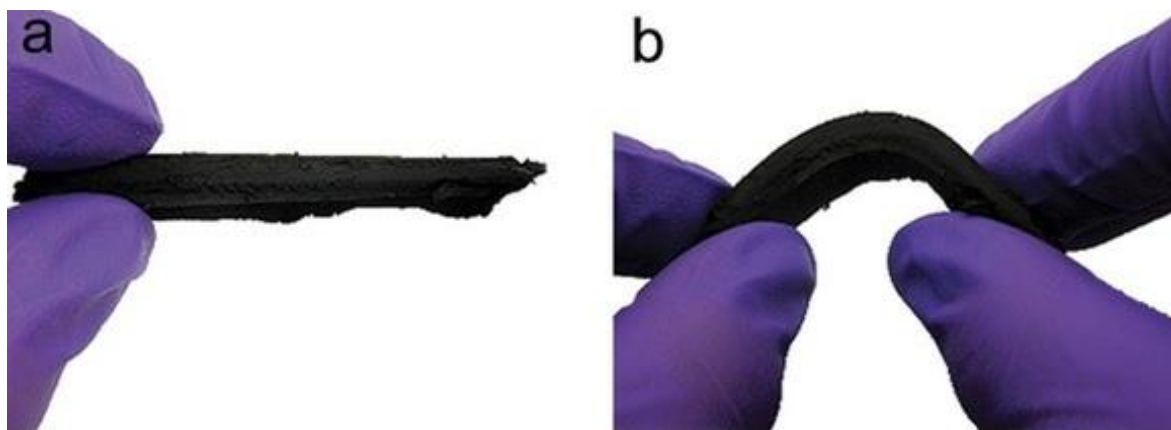
##### 4.7.1. Svojstva spužvi načinjenih od ugljikovih nanocijevi

Kod većine sorbensa, koji se danas koriste za sanaciju naftnog zagađenja, uz ugljikovodike, dolazi, i do adsorpcije određene količine vode na kojoj je došlo do izljeva. Glavni problem kod tako uklonjene vode je njeno čišćenje od zagađenja i zbrinjavanje na pravilan način. Osim navedenog, adsorpcija vode predstavlja i dodatan problem vezano uz kapacitet adsorpcije adsorbensa. Drugim riječima, što se više vode adsorbira, adsorbirat će

se manje nafte, što znači duže vrijeme sanacije, širenje zagađenja ugljikovodika i veći troškovi sanacije. Kako bi se to izbjeglo, teži se razvoju materijala koji bi bili apsolutno hidrofobni i oleofilni, odnosno materijala koji bi u potpunosti odbijali vodu i privlačili ugljikovodike. Upravo to bi se moglo postići sa spužvama od ugljikovih nanocijevi. Zbog svoje vrlo male gustoće od svega  $5 \text{ kg/m}^3$  do  $10 \text{ kg/m}^3$  (što iznosi manje od 1% gustoće vode) i hidrofobnosti, nemoguće ih je „natjerati“ na zadržavanje pod vodom. Osim toga, poroznost ovog materijala iznosi oko 99%. Kada ovakva spužva dođe u kontakt s ugljikovodicima, može upiti i do 100 puta svoje mase i to u vrlo kratkom vremenu (Gui et al., 2010).

Uz gustoću i veliku poroznost, vrlo važno svojstvo materijala za sanaciju ugljikovodika je njegova velika elastičnost i stlačivost (slika 4-4). Elastičnost je omogućena čvrstim Van der Waalsovima silama koje ne dozvoljavaju pucanje nanocijevi. Sama elastičnost dolazi do izražaja kada se spužva stavi u tekuće ugljikovodike, koji se istiskanjem mogu ukloniti iz spužve, koja pritom zadržava svoj oblik. Također, još jedna od bitnih prednosti ovih spužvi je izuzetno velika adsorpcijska površina, koja je omogućena sitnim nanostrukturama, čime ovakve spužve imaju puno veći adsorpcijski kapacitet od standardnih adsorbensa.

Nakon što spužva ukloni zagađenje s vodene površine, potrebno je ukloniti zagađenje iz spužve. Postoji nekoliko načina uklanjanja zagađenja iz spužve, a to su cijedenje zagađenja iz spužve, zapaljenje spužve ili uklanjanje zagađenja magnetima. Kada se koristi metoda zapaljenja neće doći do oštećenja spužve, ali će doći do zagađenja okoliša emisijom plinova. Također, sagorijevanjem prikupljenih ugljikovodika gubi se značajan resurs, ali se njegova energija, koja se oslobađa tijekom izgaranja, može i iskoristiti (www.rice.edu, 2012). Osim za uklanjanje zagađivača, magnetna svojstva čestica koje se dodaju nanocijevima se mogu iskoristiti i za pokretanje spužve po vodenoj površini (Graham et al., 2016).



**Slika 4-4.** Prikaz savitljivosti spužve od CNT-a (Hashim et al., 2012)

Zhu i suradnici su 2013. godine proveli istraživanje adsorpcije naftne mrlje na morskoj vodi pomoću spužvi izrađenih od nanocijevi, vunene tkanine i tkanine od polipropilenskih vlakana. Kao zagađivač je korištena sirova nafta gustoće  $800 \text{ kg/m}^3$ , viskoznosti  $7,2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  i temperature  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Prilikom prvog eksperimenta korištene su različite mase adsorbensa, vrijeme mjerenja djelovanja je bilo 15 minuta. Rezultati spomenutih istraživanja su prikazana u tablici 4-1. Iz navedenih rezultata je vidljivo kako je CNT spužva, koja je, u odnosu na ostale korištene adsorbense, imala najmanju masu, upila skoro 99% nafte, dok su preostala dva ispitivana adsorbensa upila oko 70% nafte.

**Tablica 4-1.** Zadani parametri i rezultati provedenog testa u kojem su korištene različite vrste i dimenzije adsorbensa (Zhu et al., 2013)

| Vrsta adsorbensa                    | Masa adsorbensa (g) | Masa razlivene sirove nafte (g) | Vrijeme djelovanja adsorbensa (min) | Masa adsorbirane nafte (g) |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| CNT spužva                          | 0,018               | 0,43                            | 15                                  | 0,42                       |
| Tkanina od vune                     | 0,036               | 0,43                            | 15                                  | 0,30                       |
| Tkanina od polipropilenskih vlakana | 0,036               | 0,43                            | 15                                  | 0,33                       |

Također je ispitivana hidrofobnost i kapacitet odabranih adsorbensa. Tijekom ispitivanja, uzorci svih ispitivanih adsorbensa bili su dimenzija 10 mm×10 mm×5 mm. Prilikom ispitivanja hidrofobnosti, spužva od nanocijevi je tijekom vremenskog razdoblja od 40 minuta ostala plutati na površini vode, dok su druga dva adsorbensa potonula. Ispitivanje adsorpcijskog kapaciteta je dokazalo da svi adsorbensi upijaju naftu dok ne dosegnu dinamičku ravnotežu. Pa je tako CNT spužva svoju ravnotežu dosegla nakon 40 minuta, a vunena tkanina i tkanina od polipropilenskih vlakna nakon 25 do 30 minuta. Razlog tome je veličina pora, koja je kod CNT spužvi puno manja. Prilikom ispitivanja kapaciteta, najveći kapacitet adsorpcije pokazala je CNT spužva, a najmanji tkanina od polipropilenskih vlakana.

Za određivanje maksimalne količine adsorbirane nafte korišten je izraz 4-1. Za proračun maksimalne mase (količine) adsorbirane nafte potrebno je poznavati masu adsorbensa nakon određenog vremena provedenog u okruženju zagađivača te masu suhog adsorbensa, odnosno masu prije i nakon adsorpcije. S obzirom na podatke u tablici 4-1, CNT spužva ima adsorpcijski kapacitet 92,3 g/g, vunena tkanina 6,74 g/g, a tkanina od polipropilenskih vlakana 7,45 g/g. Iz ovih podataka se vidi kako je adsorpcijski kapacitet za CNT spužvu 13, odnosno 12 puta veći od ostala dva ispitivana adsorbensa. Također, pomoću izraza 4-1 može se izračunati i kapacitet adsorbiranja u bilo kojem zadanom vremenu, a maksimalni kapacitet predstavlja onaj kapacitet nakon čijeg dostizanja ne dolazi do promjene mase CNT spužve, odnosno masa spužve s adsorbiranim ugljikovodicima je konstantna nakon dužeg vremena mjerenja (Zhu et al., 2013).

$$Q_t = \frac{m_t - m_o}{m_o} \quad (4-1)$$

gdje su:

$Q_t$ -kapacitet adsorpcije u određenom vremenu  $t$ , g/g

$m_t$ - masa spužve s adsorbiranom naftom, g

$m_o$ - masa suhe spužve (masa bez adsorbirane nafte), g

## 5. ZAKLJUČAK

Kao što je čovjek nesavršen, tako je i sustav proizvodnje i transporta nafte i njenih derivata nesavršen, zbog čega će uvijek dolaziti do izljeva ugljikovodika bez obzira na sve provedene mjere kontrole. Svaki izljev ugljikovodika je drugačiji i s obzirom na uvjete u kojima se dogodio, zahtijeva različit pristup sanaciji zagađenog okoliša i upotrebu različitih metoda sanacija. Kod manjih izljeva ugljikovodika na vodene površine često se koriste sorbensi, koji imaju dva načina vezanja zagađivača za sebe, a to su adsorpcija i apsorpcija. Kod apsorpcije dolazi do upijanja zagađivača i stvaranja čvrstih veza koje ne dopuštaju oslobađanje zagađivača, dok kod adsorpcije dolazi do vezanja zagađivača na površinu sorbensa. Najčešće korišteni adsorbensi za sanaciju naftnih izljeva su adsorbensi od prirodnih organskih materijala, adsorbensi od prirodnih anorganskih materijala i sintetski organski hidrofobni adsorbensi, koji su u najširoj primjeni, jer imaju veliki adsorpcijski kapacitet te nisu toksični za okoliš. Upotreba adsorbensa čini veliki napredak u odnosu na prijašnje korištene metode sanacije izlivenih ugljikovodika. Njihova cijena i izvedba čine ih vrlo poželjnima, jednostavnima za korištenje i učinkovitima.

Razvojem nove grane znanosti, nanotehnologije, omogućeno je promatranje čestica koje se nalaze na nanoskali te slaganje njihovih atoma kako se dobio materijal sa željenim svojstvima. Nanotehnologija je relativno novi pojam koji svojim razvojem nudi veliki spektar rješenja za različite probleme. Iako je to relativno nova znanost, nanomaterijali se dugi niz godina pojavljuju u čovjekovom svakodnevnom okruženju, te su svoju primjenu našli u brojnim industrijama, pa tako i naftnoj industriji. Naime, nanotehnologija pruža razvoj novih načina sanacije izlivenih ugljikovodika, čime je omogućena kvalitetnija sanacija zagađenog okoliša. Trenutno najširu primjenu nanotehnoških rješenja u sanaciji naftnih zagađenja imaju ugljikove nanospužve. Nanospužve, izrađene od velikog broja ugljikovih nanocijevi, omogućavaju potpuno uklanjanje naftnog zagađenja uz minimalne troškove izrade i malu toksičnost za okoliš, izuzetno su elastični te male gustoće. Ono što čini veliku prednost ove metode je mogućnost ponovnog izdvajanja adsorbiranih ugljikovodika, što za brojne kompanije znači dodatne uštede.

Upotrebom ugljikovih nanospužvi otvara se jedan novo-stari pogled na sanaciju zagađenja nastalog izljevom ugljikovodika; novi, jer se koristi proizvodnja adsorbensa na nanorazini, koja prije 50 godina nije bila niti u planu, a stari zbog upotrebe procesa adsorpcije kao metode sanacije zagađenja.

## 6. LITERATURA

1. ABRO, A. K., KHAN, I., SOOPY-NISAR, K., SULAIMAN-ALSAGRI, A., 2019. Effets of CNTs on magnetohydrodynamic flow of methanol based nanofluids via Atangana-Baleanu and Caputo-Fabrizio fractional derivatives. *Thermal science*, 23(2B), 883-898
2. ATIEN, R. J., CREELY, K. S., TRAN, C. L., 2004. Nanoparticles: An occupational hygiene review. *Institute of Occupational Medicine for the Health and Safety Executive*
3. BAYDA, S., ADEEL, M., TUCCINARDI, T., CORDANI, M., RIZZOLIO, F., 2019. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine, *Molecules*, 25(1), 112
4. CARMODY, O., R. FROST, R., Y. XI, Y., KOKOT, S., 2007. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays--implications for oil spill remediation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 305(1), 17-24
5. DALE, L. A., CASMAN, A. E., LOWRY, V. G., LEAD, R. J., VIPARELLI, E., BAALOUSHA, M., 2015. Modeling Nanomaterial Environmental Fate in Aquatic Systems, *Environmental Science & Technology*, 49, 2587–2593
6. EL-DIASTY, I. A., SALEM, M. A., 2013. Future Contributions of Nanotechnology to EOR in Egypt, *Conference & Exhibition, Doha, Qatar 2013*.
7. EREŠ, Z., 2019. Grafen, *Osvježimo znanje, Kem. Ind.*, 68 (3-4), 137–138
8. FINGAS, M., 2016. *Oil Spill Science and Technology*. 2. izdanje. New Jersey: John Wiley & Sons, Incorporation
9. FREDRIKSSON, T., 2014. *Carbon nanotubes, A theoretical study of Young's modulus*, Disertacija, Karlstad: Faculty of Health, Science and Technology 2014.
10. GORKINA, L. A., 2015. *Transparent and conductive hybridgraphene/carbon nanotube films*, Diplomski rad. Moscow: Skolkovo Institute of Science and Technology
11. GRAHAM, L., HALE, C., MAUNG-DOUGLASS, E., SEMPIER, S., SWANN, L., WILSON, M., 2016. Chemical Dispersants and Their Role in Oil Spill Response. *Oil Spill Science: Sea Grant Programs of the Gulf of Mexico*
12. GUI, X., WEI, J., WANG, K., CAO, A., ZHU, H., JIA, Y., SHU, Q., WU, D., 2010. Carbon nanotube sponges. *Advanced Materials*, 22, 617–621
13. HASHIM, P.D., NARAYANAN, T. N., ROMO-HERRERA, M. J., CULLEN, D.A., HAHM, G. M., LEZZI, P., SUTTLE R. J., KELKHOFF, D., MUNOZ-SANDOVAL,



- E., GANGULI, S., ROY, K. A., SMITH, J. D., VAJTAI, R., SUMPTER, G. B., MEUNIER, V., TERRONES, H., TERRONES, M., AJAYAN, M. P., 2012. Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions. *Scientific reports*, 2(363)
14. HIRLEKAR, R., GARSE, H., VIJ, M., YAMAGAR, M., 2009. Carbon Nanotubes And Its Applications: A Review. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 2(4)
  15. HRNČEVIĆ, L. 2021. *Zaštita okoliša u naftnom rudarstvu*. Materijali s predavanja. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet
  16. IFELEBUEGU, O. A., JOHNSON, A., 2017. Nonconventional low-cost cellulose- and keratin-based biopolymeric sorbents for oil/water separation and spill cleanup: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(11), 964-1001
  17. JAGADEESAN, A. K., THANGAVELU, K., DHANANJEYAN, V., 2020. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications. *21st Century Surface Science*
  18. KINGSTON, T. C., SIMARD, B., 2003. Fabrication of Carbon Nanotubes. *Analytical Letters*, 36(15), 3119-3145
  19. LARA, H. H., GARZA-TREVIÑO, N. E., IXTEPAN-TURRENT, L., SINGH, K. D., 2011. Silver nanoparticles are broad-spectrum bactericidal and virucidal compounds. *Journal of Nanobiotechnology*, 9(30)
  20. LOISEAU, A., ASILA, V., BOITEL-AULLEN, G., LAM, M., SALMAIN, M., BOUJDAY, S., 2019. Silver-Based Plasmonic Nanoparticles for and Their Use in Biosensing. *Biosensors*, 9(2), 78
  21. LU, Z, RAAD, R., SAFAEI, F, XI, J., LIU, Z., FOROUGHI, J., 2019. Carbon Nanotube Based Fiber Supercapacitor as Wearable Energy Storage. *Frontiers in Materials*, 6(138)
  22. MARTINEZ, G., SANTOS, M. M. L., REDONDO, M. P. A., SORIANO, E. M. P., 2020., Environmental Impact of Nanoparticles' Application as an Emerging Technology: A Review, *Materials* 14, 166
  23. NOWACK, B., RANVILLE, F. J., DIAMOND, S., GALLEGU-URREA, A. J., METCALFE, C., ROSE, J., HORNE, N., KOELMANS, A. A., KLAINE J. S., 2011. Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(1), 50–59
  24. OBITAYO, W., LIU, T., 2012. Carbon Nanotube-Based Piezoresistive Strain

- Sensors: A Review, *Journal of Sensors*, 2012
25. REYNOLDS, J., CORONADO, R.P., HRUBESH, W.L., 2001. Hydrophobic aerogels for oil-spill clean up - Synthesis and characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 292, 127-137
  26. SAIFUDDIN, N., RAZIAH, A. Z., JUNIZAH, A. R., 2012. Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *Journal of Chemistry*, vol. 2013.
  27. SINGH, B., KUMAR, S., KISHOREC, B., NARAYANAN, N.T., 2019. Magnetic scaffolds in oil spill application. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6, 436-463
  28. SINGH, U, DAR, M. M, HASHMI, A. A., 2014. Dendrimers: Synthetic Strategies, Properties and Applications. *Oriental Journal of Chemistry*, 30(3), 911-922
  29. SINGH, V., YADAV, P., MISHRA, V. 2020. Recent Advances on Classification, Properties, Synthesis, and Characterization of Nanomaterials. *Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications*, 83-97
  30. TIWARI, N.J., TIWARI, N.R., KIM, S.K., 2012. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*, 57, 724–803
  31. WANG, Z., HU, T., LIANG, R., WEI, M., 2020. Application of Zero-Dimensional Nanomaterials in Biosensing. *Frontiers in Chemistry*, 8(320)
  32. ZHU, K., SHANG, Y. Y., SUN, Z. P., LI, Z., LI, M. X., WEI, Q. J., WANG, L. K, WU, H. D., CAO, Y. A., ZHU, W. H., 2013. Oil spill cleanup from sea water by carbon nanotube sponges. *Frontiers of Materials Science*, 7(2), 170-176
  33. ZIOLLI, L. R., JARDIM, F. W., 2001. Photocatalytic decomposition of seawater-soluble crude oil fractions using high surface area colloid nanoparticles of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 5887, 1–8

Web izvori:

34. AZONANO, 2007., Classification of Nanomaterials, The Four Main Types of Intentionally Produced Nanomaterials, URL: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1872> (30.05.2021.)
35. AZONANO, 218., Applications of Carbon Nanotubes, URL: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4842> (30.05.2021.)

36. CHEMTEX, Chemtex responds to oil spill in Woods Hole, Falmouth, MA,  
*URL:*<https://chemtexllc.com/resource/article/id/2> (27.07.2021.)
37. CREATIVE DIAGNOSTICS, *URL:* [https://www.cd-bioparticles.com/t/Properties-and-Applications-of-Magnetic-Nanoparticles\\_55.html](https://www.cd-bioparticles.com/t/Properties-and-Applications-of-Magnetic-Nanoparticles_55.html) (10.06.2021.)
38. EUROPEAN UNION OBSERVATORY FOR NANOMATERIALS (EUON),  
Nanomaterials in our daily lives, *URL:* <https://euon.echa.europa.eu/hr/uses>  
(29.05.2021.)
39. HRVATSKA ENCIKLOPEDIJA, 2021. Grafen. Leksikografski zavod Miroslav  
Krleža. *URL:*<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=69374> (26.07.2021.)
40. HRVATSKA ENCIKLOPEDIJA, 2021. Nanotehnika. Leksikografski zavod  
Miroslav Krleža. *URL:*<https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=42898>  
(28.05.2021.)
41. ITOPF, 2014., Use of sorbent materials in oil spill response,  
*URL:*<https://www.ukpandi.com/-/media/files/imports/13108/articles/8438---tip-8-use-of-sorbent-materials-in-oil-spill-response.pdf> (13.06.2021.)
42. LAURÉN, S., 2020., Surface tension of water – Why is it so high?,  
*URL:*<https://www.biolinscientific.com/blog/surface-tension-of-water-why-is-it-so-high>  
(27.07.2021.)
43. MARITIME MANUAL, 2021., 15 Common Oil Cleanup Methods At Sea,  
*URL:*[https://www.maritimemanual.com/oil-cleanup-methods-sea/#2\\_Using\\_Sorbent\\_for\\_Oil\\_spills](https://www.maritimemanual.com/oil-cleanup-methods-sea/#2_Using_Sorbent_for_Oil_spills) (27.07.2021.)
44. NANOWERK, 2011., Nanotechnology-based solutions for oil spills,  
*URL:*<https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=20215.php> (10.06.2021.)
45. NANOWERK, 2007., What are Nanomaterials?,  
*URL:*<https://www.nanowerk.com/what-are-nanomaterials.php> (29.05.2021.)
46. NATURPHILOSOPHIE, 2014., Graphite to graphene... In a kitchen blender,  
*URL:*<https://www.naturphilosophie.co.uk/graphite-graphene-kitchen-blender/>  
(27.07.2021.)
47. NEC, The pioneer who discovered carbon nanotubes,  
*URL:*[https://www.nec.com/en/global/innovators/s\\_ijjima/01.html](https://www.nec.com/en/global/innovators/s_ijjima/01.html) (11.06.2021.)
48. O'LENICK JR, J. A., 2010., Comparatively Speaking: Lowering Surface Tension in  
Water vs. Oil,  
*URL:*<https://www.cosmeticsandtoiletries.com/research/methodsprocesses/99891669.html>  
(27.07.2021.)

49. PICRAUX, S. T., 2021., "nanotechnology". Britannica.  
*URL:*<https://www.britannica.com/technology/nanotechnology> (31.05.2021.)
50. QUES10, 2018., *URL:*<https://www.ques10.com/p/29063/what-are-the-methods-used-in-nano-material-synthes/> (02.06.2021.)
51. SEASWARM, 2010., *URL:*<https://senseable.mit.edu/seaswarm/index.html> (11.06.2021.)
52. STRUNA, 2021. sp<sup>2</sup> hibridizacija. Hrvatsko strukovno nazivlje.  
*URL:*<http://struna.ihjj.hr/naziv/sp2-hibridizacija/34889/> (28.07.2021.)
53. THE NATIONAL INFORMAL STEM EDUCATION NETWORK, 2014. Scientific Image - Singlewalled Nanotube Paper.  
*URL:*<https://www.nisenet.org/catalog/scientific-image-singlewalled-nanotube-paper> (28.05.2021.)
54. TURNEY, J., 2010., Nanomaterials,  
*URL:*[https://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/opinions\\_layman/nanomaterials2012/en/1-2/3.htm#0](https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/nanomaterials2012/en/1-2/3.htm#0) (29.05.2021.)
55. WILLIAMS, M., 2013. Nanosponges soak up oil again and again, Rice University,  
*URL:*<https://news.rice.edu/2012/04/13/nanosponges-soak-up-oil-again-and-again/> (09.06.2021.)

## **IZJAVA**

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno, temeljem znanja stečenog na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu i služeći se navedenim referencama.

Matea Stanić

---

Matea Stanić



KLASA: 602-04/21-01/95  
URBROJ: 251-70-12-21-2  
U Zagrebu, 15.9.2021.

**Matea Stanić, studentica**

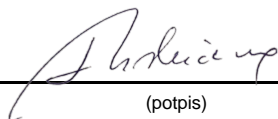
## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/21-01/95, URBROJ: 251-70-12-21-1 od 21.4.2021. priopćujemo vam temu završnog rada koja glasi:

### UPOTREBA NANOMATERIJALA KAO ADSORBENSA PRI SANACIJI NAFTNIH ZAGAĐENJA

Za voditeljicu ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i ocjeni završnog rada Izv.prof.dr.sc. Lidia Hrnčević nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Voditeljica:



(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Lidia Hrnčević

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za  
završne i diplomske ispite:

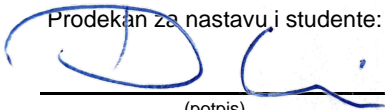


(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Vladislav Brkić

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:



(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Dalibor  
Kuhinek

(titula, ime i prezime)