

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
ZAŠTITA ŽIVOTNE SREDINE



Marija Bajković

**Sinteza i karakterizacija materijala na bazi biomase
za uklanjanje nafte iz morske vode**

MASTER RAD

Podgorica, novembar 2024.

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
ZAŠTITA ŽIVOTNE SREDINE

Marija Bajković

**Sinteza i karakterizacija materijala na bazi biomase
za uklanjanje nafte iz morske vode**

MASTER RAD

Podgorica, novembar 2024.

PODACI I INFORMACIJE O MAGISTRANDU

Ime i prezime: Marija Bajković

Datum i mjesto rođenja: 13.11.1994. godine, Bar

Institucija: Univerzitet Crne Gore - Podgorica

Osnovne studije: Metalurško-tehnološki fakultet, Zaštita životne sredine 2013. godine

Specijalističke studije: Metalurško-tehnološki fakultet, Zaštita životne sredine, 2016. godine

INFORMACIJA O MASTER RADU

Naziv studija: Zaštita životne sredine

Naslov rada: Sinteza i karakterizacija materijala na bazi biomase za uklanjanje nafte iz morske vode

Fakultet: Metalurško-tehnološki fakultet

UDK, OCJENA I ODBRANA MASTER RADA

UDK:

Datum prijave rada: 26.06.2024. godine

Datum prihvatanja teme: 20.09.2024. godine

Mentor: prof. dr Vanja Asanović, redovni profesor Metalurško-tehnološkog fakulteta, Univerzitet Crne Gore

Komentor: dr Sanja Milošević Govedarović, viša naučna saradnica, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerzitet u Beogradu

Komisija za ocjenu teme i podobnosti magistranda:

Prof. dr Milena Tadić, vanredni profesor MTF-a, predsjednica

Prof. dr Vanja Asanović, redovni profesor MTF-a, mentorka

Dr Sanja Milošević Govedarović, viša naučna saradnica, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerzitet u Beogradu, komentorka

Prof. dr Biljana Damjanović-Vratnica, redovni profesor MTF-a, član

Prof. dr Vesna Vukašinović-Pešić, redovni profesor MTF-a, član

Komisija za ocjenu rada:

Prof. dr Milena Tadić, vanredni profesor MTF-a, predsjednica

Prof. dr Vanja Asanović, redovni profesor MTF-a, mentorka

Dr Sanja Milošević Govedarović, viša naučna saradnica, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerzitet u Beogradu, komentorka

Prof. dr Biljana Damjanović-Vratnica, redovni profesor MTF-a, član

Prof. dr Vesna Vukašinović-Pešić, redovni profesor MTF-a, član

Komisija za odbranu rada:

Prof. dr Milena Tadić, vanredni profesor MTF-a, predsjednica

Prof. dr Vanja Asanović, redovni profesor MTF-a, mentorka

Dr Sanja Milošević Govedarović, viša naučna saradnica, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerzitet u Beogradu, komentorka

Prof. dr Biljana Damjanović-Vratnica, redovni profesor MTF-a, član

Prof. dr Vesna Vukašinović-Pešić, redovni profesor MTF-a, član

Lektor: Autolektura

Datum odbrane: 25.12.2024. godine

Univerzitet Crne Gore
Metalurško-tehnološki fakultet

IZJAVA O AUTORSTVU

Kandidatkinja: **Marija Bajković**

Na osnovu člana 22 Zakona o akademskom integritetu, ja, dolje potpisana

IZJAVLJUJEM

pod punom krivičnom i materijalnom odgovornošću da je master rad pod nazivom „**Sinteza i karakterizacija materijala na bazi biomase za uklanjanje nafte iz morske vode**“ rezultat sopstvenog istraživačkog rada, da nijesam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica i da je navedeni rad moje originalno djelo.

Podgorica, 2024. godine

Potpis studenta

Zahvalnica

Neizmjernu zahvalnost dugujem svojoj mentorki, prof. dr. Vanji Asanović, koja mi je otvorila vrata naučnog svijeta i pružila veliku podršku tokom pisanja ovog rada. Njena posvećenost, strpljenje i stručne smjernice bili su od neprocjenjive važnosti tokom svih faza izrade ovog rada.

Veliku zahvalnost dugujem i svojoj komentorki, dr Sanji Milošević Govedarović, na nesebičnoj pomoći tokom izrade eksperimentalnog dijela rada, koji je realizovan u Institutu za nuklearne nauke „Vinča”. Njeno iskustvo i savjeti značajno su doprinijeli kvalitetu rada.

Srdačno se zahvaljujem i dr Jasmini Grbović Novaković, čije su sugestije i uputstva imali značajnu ulogu u pripremi ovog master rada. Takođe, zahvalnost dugujem i zaposlenima u Centru izuzetnih vrijednosti za vodoničnu energetiku i obnovljive izvore energije Instituta „Vinča“ na njihovoj saradnji i strpljenju.

Zahvalnost dugujem i dr Blažu Belec u pruženoj pomoći u analizi jednog dijela rezultata koji su sprovedeni u Laboratoriji za ispitivanje materijala, Univerziteta Nova Gorica, Slovenija.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici i partneru, koji su bili uz mene i pružali mi bezrezervnu podršku i veliko razumijevanje tokom ovog procesa.

Petar II Petrović Njegoš: „Neka bude borba neprestana, neka bude što biti ne može.”

Izvod

Iako je sirova nafta važan izvor energije za čovječanstvo, ona se prepoznaje i kao glavni izvor zabrinutosti, zbog ozbiljnog uticaja na živi svijet u moru i na kopnu, a posebno na zdravlje čovjeka. Procjenjuje se da je više od 90 % naftnih mrlja prouzrokovano antropogenim uticajima. U cilju pronalaska ekološki održivih rješenja, biomasi se posvećuje značajna pažnja, posebno u pogledu istraživanja postupaka dobijanja materijala koji se mogu koristiti za uklanjanje polutanata. Primjena biomase koja potiče od šumskih ostataka značajna je sa stanovišta upravljanja otpadom i principa održivosti jer ona predstavlja biorazgradivi i netoksični materijal koji je dostupan u prirodi i nije skup.

Uzimajući u obzir sve navedeno, u okviru ovog master rada istraživana je mogućnost primjene ugljeničnih materijala, dobijenih od biomase koja potiče od šumskih ostataka (iglice i šišarke), u cilju rješavanja uvijek aktuelnog problema – uklanjanje nafte iz morske sredine. Niskotemperaturna piroliza, usitnjenih i homogenizovanih iglica i šišarki atlaskog kedra (*lat. Cedrus atlantica*) sprovedena je na temperaturi od 400°C u cjevastoj vakuumskoj peći uz upotrebu azota kao nosećeg gasa, što je omogućilo da se proces sprovede bez prisustva kiseonika. U cilju karakterizacije dobijenih ugljeničnih materijala primijenjene su: metoda rendgenostrukturne analize (XRD), metoda infracrvene spektroskopije (FTIR-ATR), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i BET (Brunauer-Emmett-Teller-ova) analiza. Ustanovljeno je da je nakon postupka termohemijske modifikacije gotovo potpuno očuvana morfologija kod oba uzorka ali da je prisutna znatna količina ugljenika što ukazuje na uspješnost primijenjene metode pirolize.

U cilju procjene efikasnosti dobijenih ugljeničnih materijala za odstranjivanje nafte iz vode, uzorci morske vode uzeti prije i nakon dodavanja materijala, analizirani su pomoću UV-VIS spektrometra i gasnog analizatora. Upoređivanjem rezultata zaključeno je da oba modifikovana materijala imaju veliku uspješnost u apsorpciji nafte. Oba materijala nakon apsorpcije nafte, ostaju na površini vode čak i nakon turbulentnog miješanja, a lako se sakupljaju sa površine vode što je značajna karakteristika za primjenu apsorbenta u ove svrhe.

U okviru ovog istraživanja, dobijen je novi materijal koji se može primijeniti za odstranjivanje nafte iz morske vode, uz zadržavanje naftnog zaprljanja na površini, što u potpunosti eliminiše uticaj ovog postupka na morski ekosistem. Mogućnosti primjene novog, ekonomičnog i ekološki prihvatljivog materijala za efikasno saniranje naftnih mrlja u cilju očuvanja prirode i životne sredine, potrebno je proučiti u narednom periodu u realnim uslovima.

Ključne riječi: biomasa, šumski ostaci, termohemijska modifikacija, biougalj, naftne mrlje

Abstract

Although crude oil is an important energy source for humanity, it is also recognized as a major source of concern due to its severe impact on marine and terrestrial life, and especially on human health. It is estimated that over 90 % of oil spills are caused by anthropogenic influences. In the search for environmentally sustainable solutions, significant attention has been devoted to biomass, especially in researching methods to produce materials that can be used for pollutant removal. Using biomass derived from forest residues is important from the perspective of waste management and sustainability principles, as it represents a biodegradable and non-toxic material that is available in nature and is not expensive.

Considering the above, this master thesis investigated the potential application of carbon materials derived from biomass sourced from forest residues (needles and pine cones), to solve the ever-present problem - removing oil from the marine environments. Low-temperature pyrolysis of grounded and homogenized needles and cones of Atlas cedar (*lat. Cedrus Atlantica*) was conducted at a temperature of 400 °C in a tubular vacuum furnace using nitrogen as a carrier gas, enabling the process to proceed in the absence of oxygen. For the characterization of the obtained carbon materials, the following methods were used: X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), Scanning electron microscopy (SEM) and BET (Brunauer-Emmett-Teller) analysis. It was established that after the thermochemical modification procedure, the morphology of both samples was almost completely preserved with a significant amount of carbon indicating the success of the applied pyrolysis method.

To evaluate the effectiveness of the obtained carbon materials for removing oil from water, samples of seawater taken before and after the addition of the material were analyzed using a UV-VIS spectrometer and a gas analyzer. A comparison of the results showed that both modified materials were highly successful in absorbing oil. Both materials, after oil absorption, remained on the water surface even after turbulent mixing and were easily collected from the water surface, which is a significant feature for the application of absorbent for these purposes.

This research resulted in the development of a new material that can be used to remove oil from seawater while retaining oil pollution on the surface, which eliminates the impact of this procedure on the marine ecosystem. The potential application of this new, economical and environmentally friendly material for efficiently addressing oil spills to preserve nature and the environment should be further studied under realistic (real-world) conditions in the future.

Keywords: biomass, forest residues, thermochemical modification, biochar, oil spills

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1 Biomasa	4
2.2 Nafta kao izvor energije	8
2.3 Uticaj izlivanja nafte na morski i obalni ekosistem	11
2.4 Postupci za uklanjanje naftnih mrlja.....	16
2.5 Pregled dosadašnjih istraživanja.....	25
2.5.1 Postupci dobijanja ugljeničnih materijala.....	27
2.5.2 Razvoj i primjena ugljeničnih materijala za uklanjanje polutanata	30
3. EKSPERIMENTALNI DIO	34
3.1 Hipoteza i plan eksperimenta	35
3.1.1 Plan realizacije istraživanja.....	35
3.1.2 Materijal.....	38
3.2 Termohemijska modifikacija borovih iglica i šišarki	40
3.3 Karakterizacija materijala	41
3.3.1 Rendgenostrukturalna analiza (XRD)	42
3.3.2 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	44
3.3.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	45
3.3.4 Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiza.....	46
3.3.5 UV-VIS spektroskopija	47
3.3.6 Gasna hromatografija	48
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	50
4.1 Sinteza ugljeničnih materijala na bazi modifikovane biomase	51
4.2 Karakterizacija dobijenih ugljeničnih materijala.....	53
4.2.1 Rendgeno-strukturalna analiza	53
4.2.2 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	55
4.2.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija	56
4.2.4 BET analiza.....	58
4.3 Odstranjivanje sirove nafte iz morske vode pomoću dobijenih ugljeničnih materijala	59
5. ZAKLJUČAK.....	65
6. LITERATURA	67

1. UVOD

Biomasa se smatra najstarijim izvorom energije koji ljudi koriste od otkrića vatre [1]. Posljednjih godina se sve veća pažnja posvećuje pronalasku dodatne vrijednosti i upotrebe biomase [2]. Istraživanja posvećena pronalasku i razvoju materijala koji se mogu koristiti za uklanjanje polutanata, pokazuju da se kao materijal visokog potencijala razmatra biomasa koja potiče od šumskih ostataka (šišarke, iglice četinara) [3,4]. Biomasa dobijena sakupljanjem poljoprivrednih i šumskih ostataka značajna je i sa stanovišta održivosti i upravljanja otpadom [5].

Biougalj kao ekološki prihvatljiv i jeftin materijal, uglavnom se proizvodi preradom organskog otpada [5]. Konverzijom u biougalj, biomasa dobija novu vrijednost, omogućava se povećanje kvaliteta i plodnosti zemljišta, sanacija kontaminiranih voda i zemljišta i smanjenje emisije gasova sa efektom staklene bašte, a potencijalno se mogu dobiti i jeftini adsorbenti [3].

Iako su prednosti upotrebe sirove nafte za čovječanstvo ogromne, voda zagađena sirovom naftom je glavni izvor zabrinutosti jer predstavlja ozbiljnu prijetnju vodenom ekosistemu i životnoj sredini, a može i da ugrozi zdravlje ljudi [2]. Početkom XXI vijeka, procjenjivalo se da se oko 380 miliona galona ($1,438 \times 10^9$ litara) nafte godišnje unese u morsku sredinu iz prirode i kao rezultat aktivnosti ljudi, pri čemu je oko 55 % te količine predstavljalo posljedicu ljudskog djelovanja odnosno proizvodnje i transporta nafte, dok je 45 % poticalo iz prirode [6]. Nažalost, istraživanja pokazuju da je antropogeni doprinos zagađenju naftom značajno potcijenjen i da je neophodno sprovesti mjere u cilju očuvanja i održivog korišćenja okeana, mora i morskih resursa za održivi razvoj [7]. Efekti zagađenja naftom su ozbiljni i dugotrajni, a morskim i obalnim ekosistemima je potrebno mnogo vremena kako bi se oporavili i nastavili normalno funkcionisanje [8].

Kada dospije u morsko okruženje, zbog svoje toksičnosti, biorazgradivosti i akumulacije kroz lanac ishrane, nafta izaziva niz štetnih efekata koji rezultiraju ozbiljnim posljedicama [9]. Životinje koje su izložene naftnim mrljama ili se suočavaju s dugotrajnim posljedicama ili ne uspijevaju da prežive efekat izlivanja. U zavisnosti od intenziteta i trajanja izlaganja, izlivena nafta uzrokuje ozbiljne negativne efekte po zdravlje ljudi koje se manifestuju u vidu blagih iritacija ili teških neuroloških i kardiovaskularnih problema [8].

Razvijene su brojne tehnike uklanjanja naftnih mrlja, ali prednost adsorpcije u odnosu na konvencionalne metode se ogleda u niskoj cijeni, visokoj efikasnosti i minimalnoj upotrebi hemikalija [10].

Istraživanje u okviru ovog master rada pruža uvid u mogućnosti primjene ugljeničnih materijala dobijenih niskotemperaturnom pirolizom biomase, koja potiče od šišarki i iglica atlaskog kedra, za uklanjanje sirove nafte iz morske sredine uz zadržavanje zaprljanja na površini. Atlaski kedar (lat. *Cedrus atlantica*) u Crnoj Gori se koristi za obogaćivanje parkovskih površina i lako se održava jer nije potrebno primijeniti neki vid hemijske zaštite. S obzirom na dugovječnost (150 godina) i otpornost, njegove iglice i šišarke predstavljaju biomasu koja često ostaje neiskorišćena. Imajući u vidu da borove iglice i šišarke mogu da utiču na kvalitet životne sredine, ali i da pospješuju požare [11], upotreba iglica i šišarki atlaskog kedra kao sirovine za proizvodnju novog materijala može doprinijeti održivom korišćenju prirodnih resursa.

Osnovni ciljevi ove master teze su ispitivanje uticaja termohemijske modifikacije šišarki i iglica atlaskog kedra na strukturu i morfologiju dobijenih ugljeničnih materijala, evaluacija efikasnosti dobijenih ugljeničnih materijala za uklanjanje nafte iz vode, te razvoj novih materijala na bazi biomase.

2. TEORIJSKI DIO

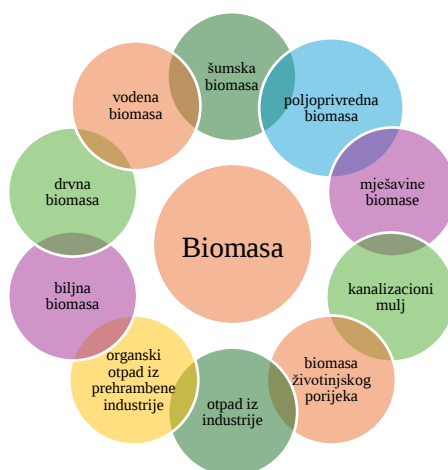
2.1 Biomasa

Naša planeta predstavlja skladište ogromne količine biomase koja je dostupna u različitim oblastima počev od šuma do okeana. Procjenjuje se da su ukupne svjetske rezerve kopnene biomase oko 1,8 triliona tona, a vodene oko 4 milijardi tona [12]. Biomasa trenutno predstavlja najrasprostranjeniji oblik obnovljive energije [12] i može se upotrebljavati za proizvodnju toplotne energije, električne energije, goriva, hemikalija i drugih proizvoda [13].

Heterogenost materijala, upotreba i porijeklo usloveli su različite definicije biomase [12]. Uopšteno se biomasa definiše kao materijal koji je bio ili jeste dio živog organizma [1]. Uzimajući u obzir raznovrsnost i količinu biomase, kao i njen različit sastav, ne postoji jednoznačni način klasifikacije biomase. Stoga se u zavisnosti od svrhe mogu prikazati različite podjele. Shodno porijeklu, funkciji i finalnim proizvodima, biomasa se uopšteno gledano može klasifikovati na dva načina:

- Kategorizacija na osnovu vrste biomase koja postoji u prirodi;
- Kategorizacija zasnovana na primjeni biomase kao sirovine [12].

Prema porijeklu, biomasa se može klasifikovati na šumsku, poljoprivrednu, biljnu, drvenu i vodenu biomasu, mješavinu biomase, biomasu životinjskog porijekla, kanalizacioni mulj, otpad iz industrije i organski otpad iz prehrambene industrije (slika 1.) [1,12].



Slika 1. Podjela biomase prema porijeklu [1,12] (prilagođena iz rada [12])

Na osnovu vrste koja postoji u prirodi, biomasa se klasifikuje na sledeći način:

- drvena biomasa (*četinarsko i listopadno drveće; stabljike, grane, lišće i piljevina drugih vrsta drveća*),
- biljna biomasa (*trave, cvijeće, slamke (ječam, ovas, kukuruz), ostali ostaci (koštice, zrna, ljuske)*),
- vodena biomasa (*morske ili slatkovodne alge*),
- biomasa životinjskog porijekla (*kosti, mesno-koštano brašno, razna đubriva*) [12].

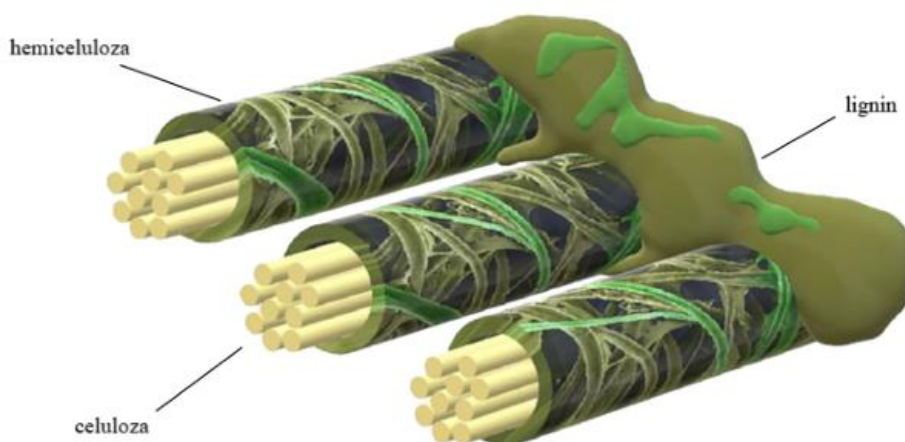
Nezavisno od porijekla, hemijski sastav biomase ostaje nepromijenjen, ali se razlikuje u procentualnom udjelu svakog pojedinačnog elementa (tabela 1.) [12].

Tabela 1. Hemijski sastav različitih vrsta biomase (prilagođena iz rada) [12]

Vrsta biomase	C (%)	O (%)	H (%)	S (%)	N (%)	IM (%)	FC (%)	V (%)	P (%)
Drvena	49-57	32-45	5-10	≤1	≤1	30-80	6-25	5-63	1-8
Biljna	42-58	34-49	3-9	≤1	<1-3	41-77	9-35	4-48	1-19
Vodena	27-43	34-46	4-6	1-3	1-3	42-53	22-33	8-14	11-38

*Oznake: ugljenik (C), kiseonik (O), vodonik (H), sumpor (S), azot (N), isparljive materije (IM), fiksni ugljenik (FC), vlaga (V) i pepeo (P) [12]

Šumska i poljoprivredna biomasa se često nazivaju lignocelulozna biomasa jer se sastoje od strukturnih komponenti hemiceluloze, celuloze i lignina [14], koje zajedno grade ćelijski zid biljke [13] (slika 2.). Zavisno od vrste biomase, sadržaj ovih komponenti je različit i značajno utiče na proces njihove konverzije [14].



Slika 2. Prikaz lignocelulozne biomase (prilagođena iz rada) [12]

Celuloza

Celuloza je najzastupljeniji polisaharid u prirodi, visoke mehaničke čvrstoće i visoke toplotne otpornosti [12,15]. Predstavlja linearni polimer koji se sastoji od D-glukoznih jedinica međusobno povezanih $\beta \rightarrow 1,4$ -glikozidnim vezama [16]. Zbog svoje strukture nerastvorljiva je u većini rastvarača. Celuloza čini oko 15-30 % suve mase primarnog ćelijskog zida i do 40 % sekundarnog ćelijskog zida biljaka [16].

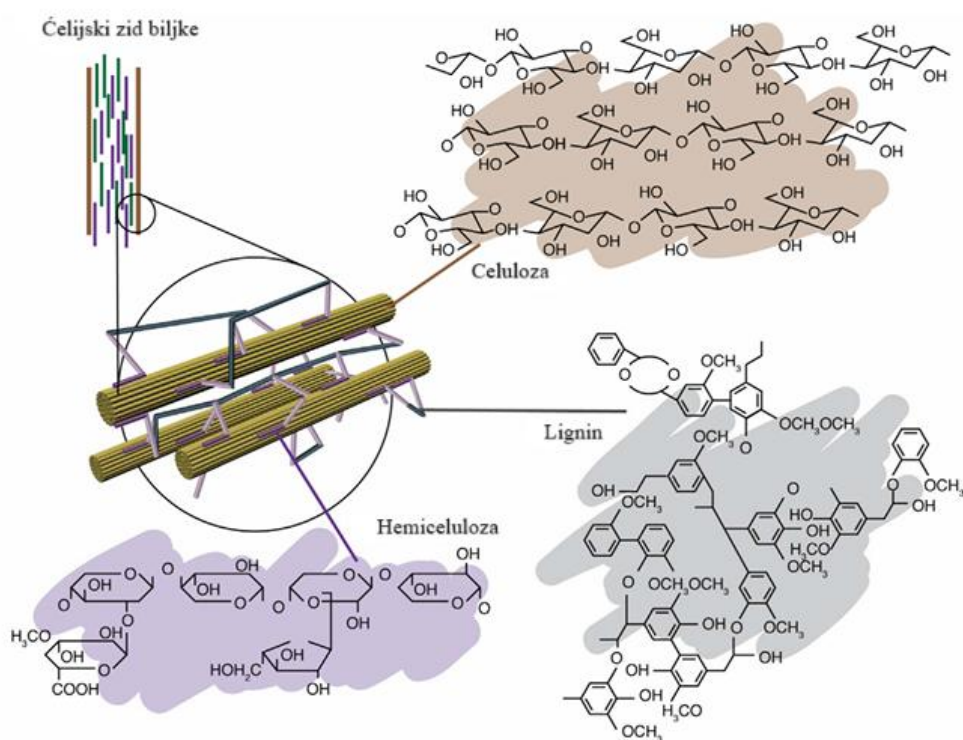
Hemiceluloza

U poređenju sa celulozom, hemiceluloza je heteropolimer koji se sastoji od kratkih, linearnih i visoko razgranatih lanaca nekoliko monomera (D-glukoza, D-galaktoza, D-manoza, D-ksiloza, L-arabinoza i D-glukuronska kiselina) [15,16]. Sadržaj i struktura hemiceluloze su različiti u zavisnosti od vrste biljke [12], a razlike u sastavu dovode do različitog toplotnog ponašanja [15].

Lignin

Lignin je prirodni polimer razgranate strukture [16]. Nalazi se u ćelijskim zidovima biljaka sa funkcijom povezivanja vlakana, kako bi se poboljšala kompaktnost i otpornost biljne strukture. Slabo se rastvara, osim u alkalnim rastvorima. Sadržaj lignina varira u zavisnosti od biljnih vrsta od 25-30 % do oko 50 % [12].

Pored celuloze, hemiceluloze i lignina, koje čine tri glavne komponente biljne biomase (95–98 %) (slika 3.) [15], u biomasi se mogu naći i nestrukturne komponente poput male količine ekstrakata i neorganskog pepela koje nisu sastavni dio ćelijskih slojeva [13].



Slika 3. Sastav ćelijskog zida biljaka i lignocelulozne biomase [15, 17] (prilagođena iz rada [15])

2.2 Nafta kao izvor energije

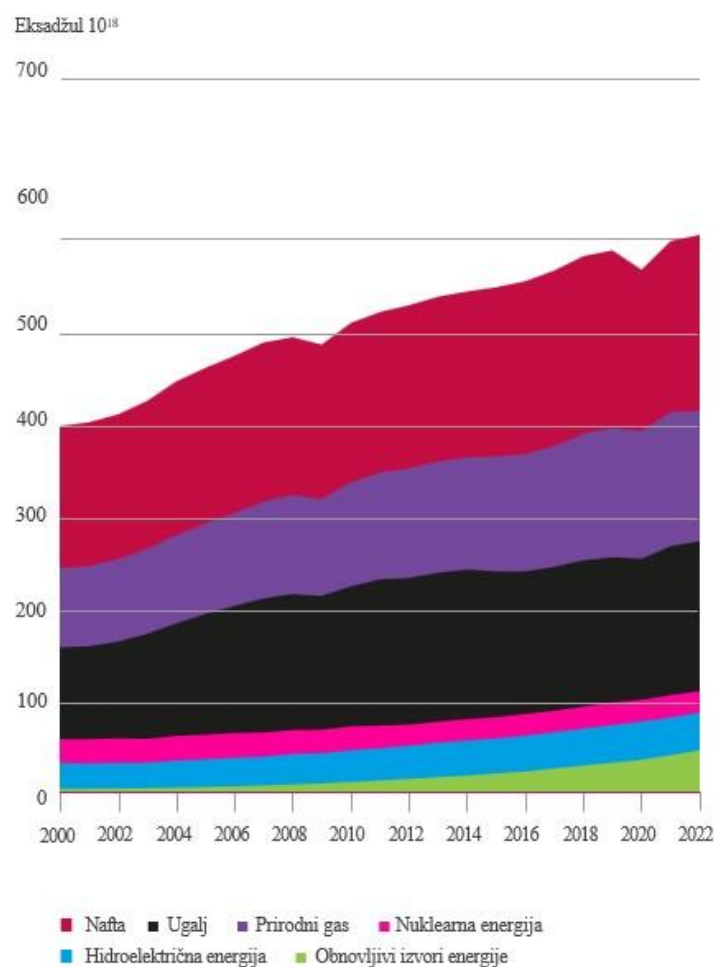
Nafta kao izvor energije i danas je osnova privrednog razvoja mnogih država [6] i osim što se može posmatrati kao spas za ekonomiju, značajno utiče na njihovu bezbjednost i političku stabilnost [18]. Sagorijevanjem fosilnih goriva obezbjeđuje se više od 80 % energije na globalnom nivou, a čak 58 % se utroši prilikom transporta [16]. Sirova nafta se sastoji od različitih ugljovodonika (alkani, cikloalkani i areni), rastvorenih gasova, malih količina suspendovane vode, mineralnih soli i metala u tragovima (nikal, vanadijum, gvožđe, hrom) [18, 19]. Sirova nafta sadrži 15-60 % parafina, 30-60 % naftena i 3-30 % aromatičnih ugljovodonika [8]. Najveći maseni udio u nafti imaju vodonik (10–14 %) i ugljenik (83–87 %), dok sadržaj sumpora iznosi od 0,05 % do 6 %, kiseonika od 0,05 % do 1,5 % i azota od 0,1 % do 2 % [8, 18]. Udio metala kao što su gvožđe, nikal, bakar i vanadijum je oko 0,1 % [8].

S obzirom da je nafta neobnovljiv izvor energije, smatralo se da će njena upotreba biti završena do danas. Međutim, učestalim otkrivanjem novih naftnih polja pomjera se očekivano vrijeme kada će nafta kao mineralni izvor nestati [20]. Prema procjeni Američke Uprave za energetske informacije - EIA (*The U.S. Energy Information Administration*), proizvodnja sirove nafte u 2023. godini porasla je za 9 % u odnosu na proizvodnju u 2022. godini, što potvrđuje povećanje od 69 % u odnosu na 2013. godinu [21]. Predviđa se da će proizvodnja nafte nastaviti da raste i do kraja 2024. godine [22].

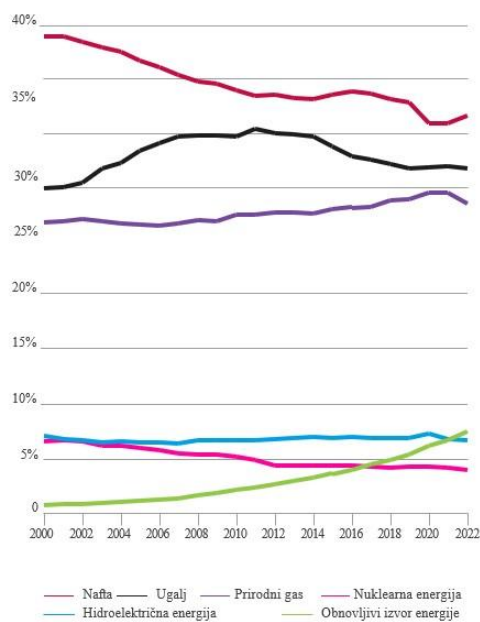
Prema Statističkom pregledu svjetske energije, očekuje se da će globalna potražnja za energijom fosilnih goriva (nafta, gas i ugalj) nastaviti svoju uzlaznu putanju u narednim decenijama, čime će se pojačati pritisak na proizvodnju energije i održivost životne sredine (slika 4.). Međutim, potrošnja primarne energije ukazuje na to da potrošnja nafte doživljava fluktuacije čime ukupni trend opada, dok obnovljivi izvori energije pokazuju stalni trend rasta (slika 5.) [23].

Cijena ovog izvora energije, zbog široke primjene i distribucije, podložna je promjenama koje su izazvane brojnim svjetskim dešavanjima (ratovi, finansijske krize, pandemije (COVID-19) (slika

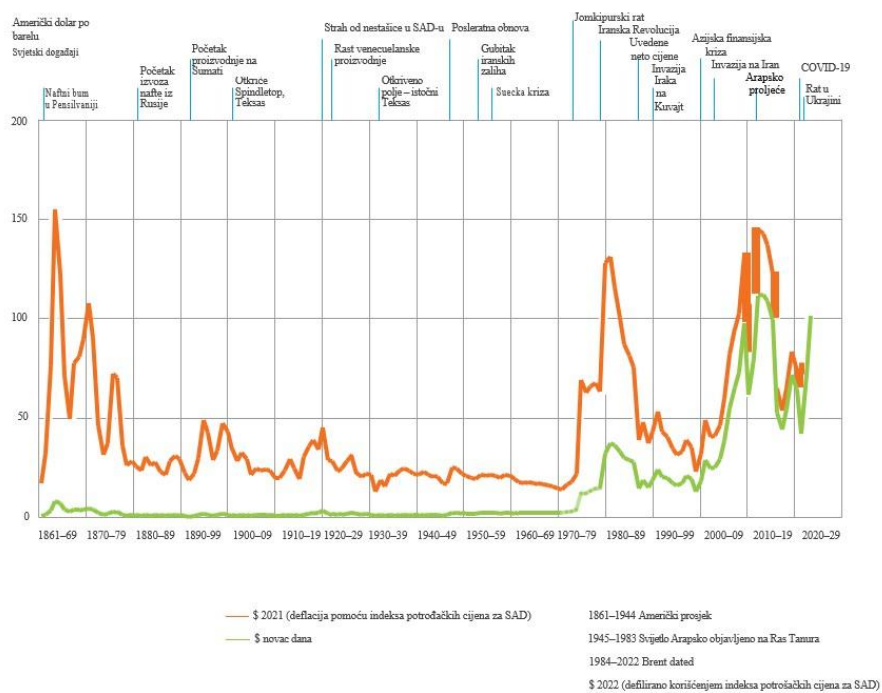
6.). Iako se vjerovalo da će upotreba nafte opasti nakon svih ovih događaja, posebno nakon otkrića obnovljivih izvora energije, njena cijena i dalje opstaje. U 2022. godini međunarodna trgovina sirovom naftom iznosila je 2,1 milijardu tona, što je rezultiralo porastom od oko 4 % u odnosu na 2021. godinu. Najveće količine nafte izvozile su se sa teritorija Bliskog istoka, dok je u pogledu uvoza, pored Kine, Evropa bila druga po veličini destinacija sa ukupno 0,5 milijardi tona uvoza nafte, što predstavlja oko 24 % od ukupnog broja (slika 7.) [23].



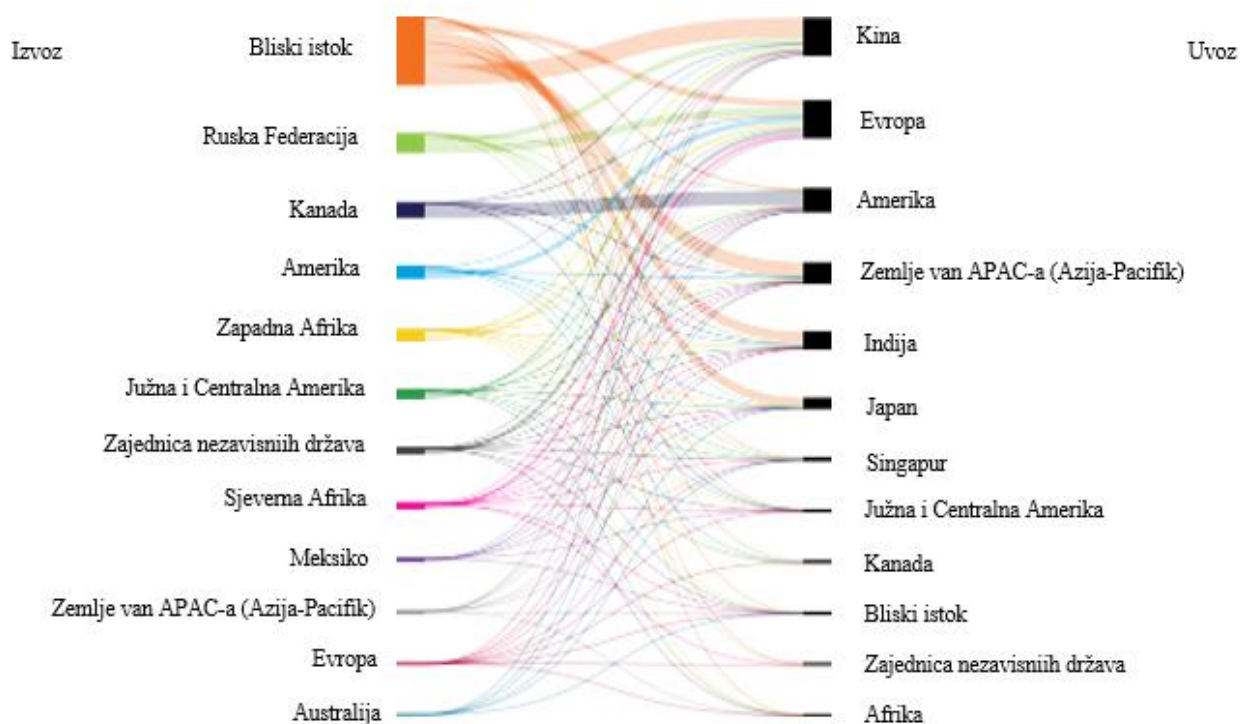
Slika 4. Globalna potrošnja svjetske primarne energije (prilagođena iz rada) [23]



Slika 5. Udio globalne potrošnje svjetske primarne energije (prilagođena iz rada) [23]



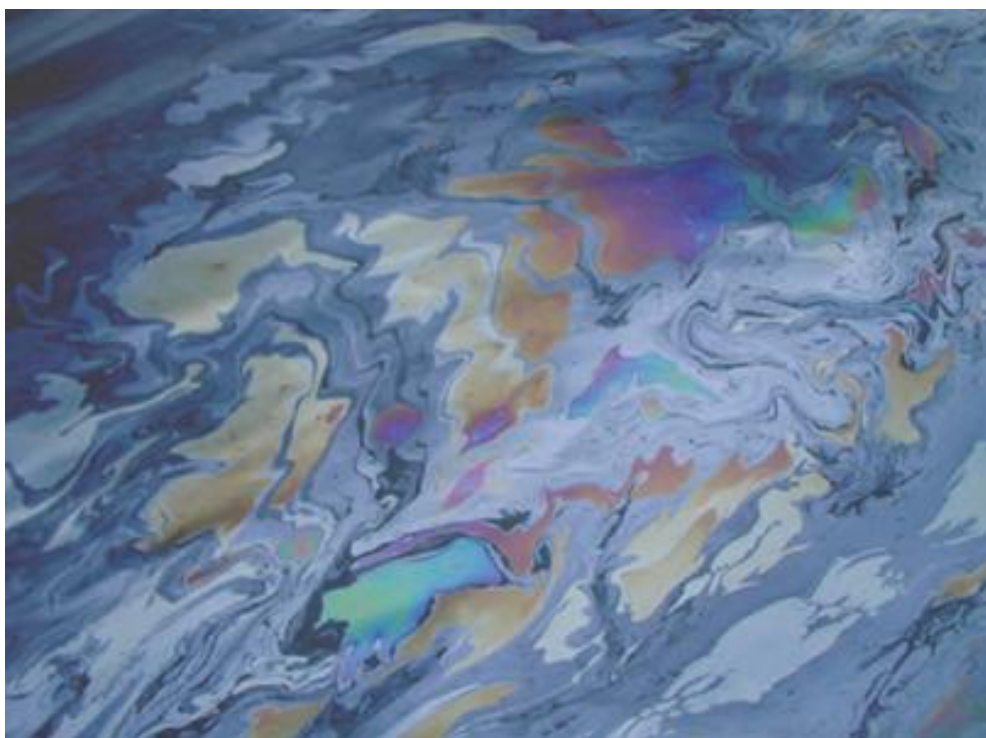
Slika 6. Cijena sirove nafte u periodu od 1862-2022. godine (prilagođena iz rada) [23]



Slika 7. Međuzonska kretanja–trgovina sirovom naftom 2022. godine (prilagođena iz rada) [23]

2.3 Uticaj izlivanja nafte na morski i obalni ekosistem

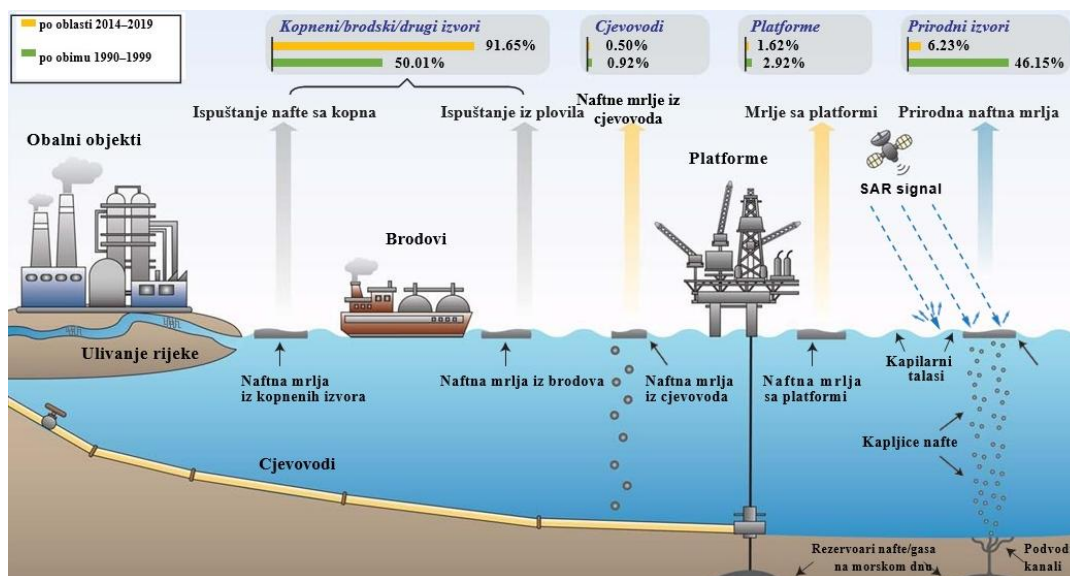
Otkriće sirove nafte, te njena dalja istraživanja i eksploatacija, dali su svijetu neki novi smisao. Međutim, nakon prvih ekoloških akcidenata pokazalo se da ovo otkriće sa sobom nosi brojne negativne efekte (slika 8.), te da predstavlja univerzalnu prijetnju cijelom svijetu [18, 24]. Nafta se smatra jednim od najčešćih zagađivača mora [8]. Visoka cijena degradacije životne sredine, gubitak biodiverziteta, te uništavanje ljudskih života predstavljaju posljedice naftnih istraživanja [18].



Slika 8. Prikaz izlivena nafte u morskoj vodi [25]

Kontakt izlivena nafte sa prirodom nastaje u raznim fazama i može biti rezultat prirodnog ili vještačkog (antropogenog) uticaja. Prirodno izlivanje nafte može biti uzrokovano curenjem sirove nafte ispod površine zemlje, vulkanskim erupcijama, požarima koji su izazvani prirodnim putem, dok antropogene uzroke predstavljaju loše održavanje infrastrukture za sirovu naftu, vađenje nafte, kao i nesreće tokom transporta (sudari, požari, nasukavanje broda, itd.) [18]. Novija istraživanja pokazuju da je više od 90 % otkrivenih naftnih mrlja prouzrokovano antropogenim uticajem [7].

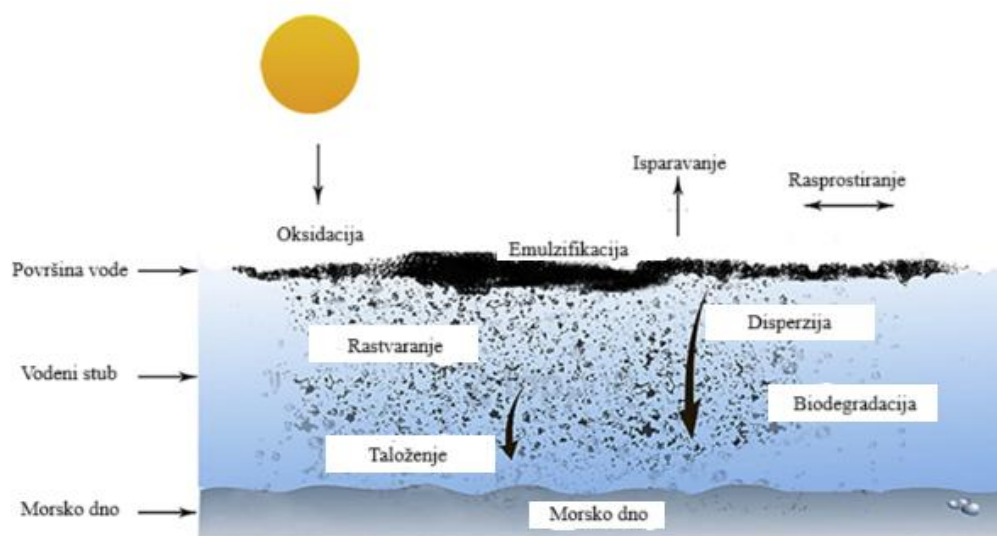
Kojim god putem nafta dospije u prirodu, ostaje razorni zagađivač životne sredine koji degradira morsko i kopneno okruženje, te na kraju i živote ljudi [9]. Na slici 9., prikazani su izvori zagađenja koji su sumirani na osnovu istraživanja sprovedenih u periodima od 1990-1999. godine i 2014-2019. godine, kao i svi mogući prirodni i antropogeni naftni izvori zagađenja [7].



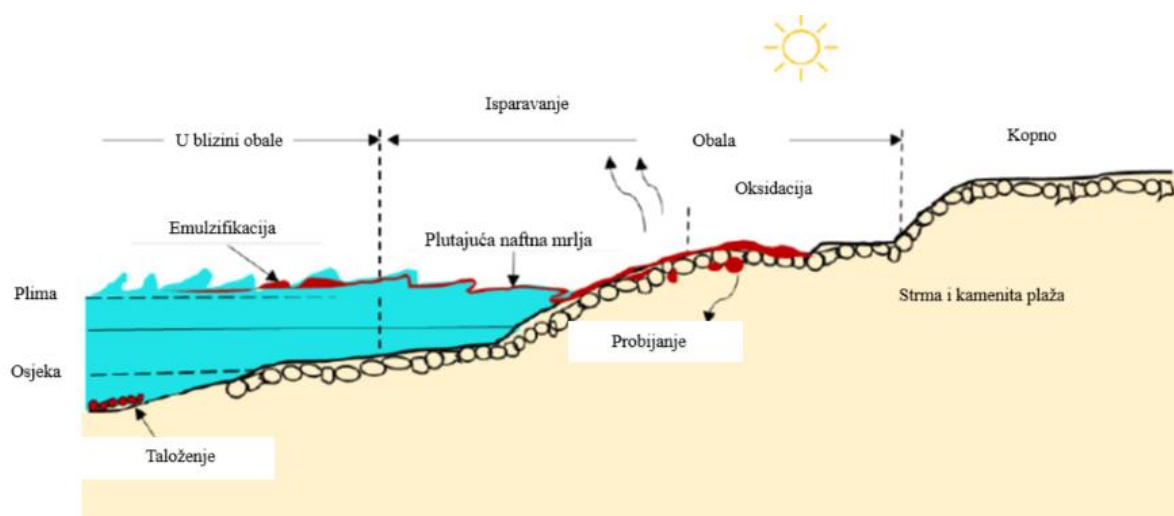
Slika 9. Prirodni i antropogeni izvori zagađenja naftom (prilagođeno iz rada) [7]

Stepen štete koji se može javiti usled izlivanja nafte u morski ekosistem zavisi od hemijskog sastava izlivena nafte, površine i veličine izlivanja, kretanja i klimatskih uslova. Nakon izlivanja nafte, odigravaju se procesi transformacije koji određuju „sudbinu“ i efekte izlivanja pod uticajem širokog spektra fizičkih, hemijskih i bioloških procesa, i stoga definišu uticaj nafte na životnu sredinu (kratkoročni ili dugoročni). Ovi kombinovani uticaji prikazuju se kroz proces širenja, isparavanja, emulzifikacije, oksidacije, rastvaranja, disperzije, taloženja i biodegradacije (slike 10. i 11.) [19, 25, 26].

Pored fizičkih i hemijskih karakteristika, na sudbinu nafte i njenu postojanost na moru utiču i vremenski uslovi. Većina vrsta nafte kada dođe u kontakt sa vodom širi se po površini mora u vidu tankog i klizavog filma koji se dalje pomjera pod uticajem morskih struja i vjetera. Ukoliko je temperatura nafte prilikom izlivanja manja od temperature mora, može doći do stvaranja kuglica katrana, dok se pod dejstvom vjetera i talasa naftne mrlje mogu odvojiti u male kapi koje u zavisnosti od gustine mogu potonuti, plutati ili se širiti duž mora [27].



Slika 10. Transformacioni procesi nafte u morskoj sredini (prilagođena iz rada) [19]



Slika 11. Transformacioni procesi nafte na obalama (prilagođena iz rada) [26]

Morska sredina predstavlja veoma složen sistem izgrađen od živih i neživih djelova. Istraživanja ekologa pokazuju da morski ekosistem zapravo reguliše funkcionisanje cijele Zemlje putem kruženja hranljivih materija, regulacije klime, stvaranja staništa, pa i ekonomske vrijednosti [8]. Izlivanje nafte u ovako esencijalnim ekosistemima, sa širokim spektrom negativnih uticaja na biologiju mora i ekologiju, predstavlja globalni problem koji se često prikazuje kao ekološka katastrofa [7, 28].

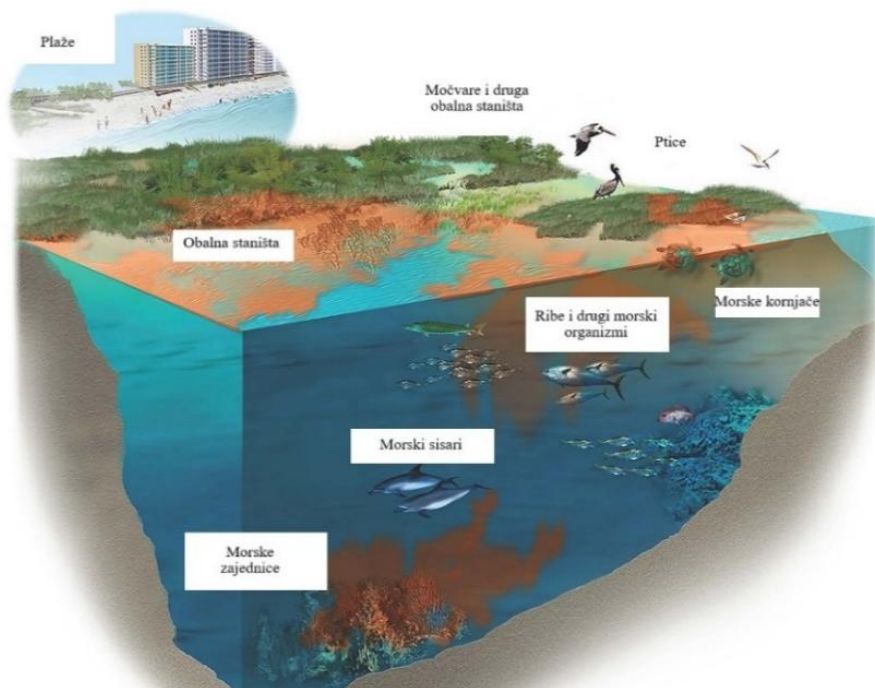
U kontaktu sa morskom vodom, zbog visokog stepena viskoziteta, izlivena nafta formira nepropusni sloj koji blokira razmjenu gasova i odbija sunčeve zrake koji su važni za proces fotosinteze, te na taj način negativno utiče na morsku floru i faunu (slika 12.) [29, 30]. Nafta i njeni derivati se smatraju visoko toksičnim zbog emisije gasova pri isparavanju ili razgradnji proliivenih kapljica nafte u morskoj vodi, jer nafta, posebno sirova, sadrži i druge toksične gasove poput vodonik sulfida (H_2S) [31]. Ovo zagađenje dovodi do fizičkog gušenja morskih vrsta, te do hemijske toksičnosti koja se apsorbuje u organe, tkiva i ćelije i dovodi do smrtnih ishoda [28, 29].

Životinje koje su najviše pogođene zagađenjem prouzrokovanim izlivanjem nafte su morske ptice, kornjače i sisari [26]. Mala kap nafte na perju ptice može da dovede do fatalnog ishoda, kod kornjača može da prouzrokuje uništavanje populacija, a kod sisara (kitovi, delfini i dr.) može dovesti do oštećenja nosnog tkiva i očiju [28, 29].

Izlivanje nafte osim prijetnje po morski sistem, izaziva veliku zabrinutost za obale koje predstavljaju tampon zone između mora i kopna. Prilikom slučajnog ispuštanja nafte, situacija drastično postaje komplikovanija ukoliko izlivena nafta pod uticajem plime i vjetra stigne blizu obale ili do obale, jer je biološka produktivnost na ovim lokacijama i veća [26, 32]. Močvare, stjenovite obale, pećine, grebeni i druga obalna područja predstavljaju staništa rijetkih i ugroženih vrsta za koje će proliivena nafta predstavljati ozbiljnu prijetnju, a može dovesti i do njihovog izumiranja.

Zaustavljanje proizvodnje, smanjenje turizma, veliki troškovi čišćenja mora i plaža smatraju se velikim problemom ne samo za životnu sredinu već i za ekonomiju. Procjenjuje se da se izlivanjem

nafte u mora, izgubi oko četiri milijarde tona godišnje, što ima značajan društveni, ekonomski i komercijalni uticaj [19, 29, 31].



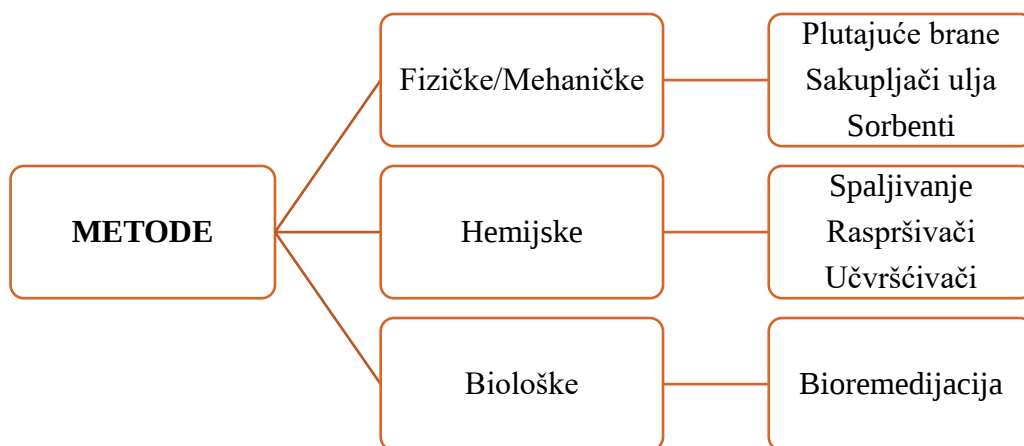
Slika 12. Ilustracija uticaja izlivena nafte na obalni i morski ekosistem (prilagođena iz rada) [33]

2.4 Postupci za uklanjanje naftnih mrlja

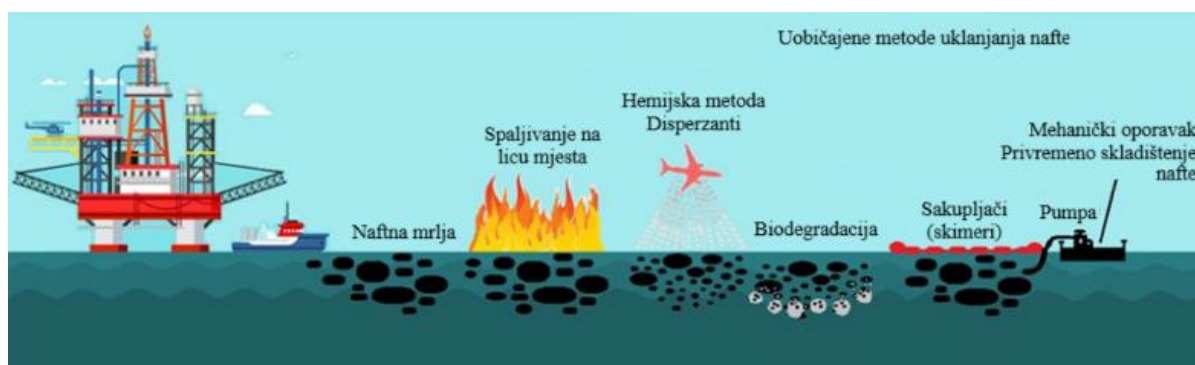
Ekološki uticaj nafte zavisi od vrste nafte, odnosno od njenih fizičkih svojstava (gustine, viskoziteta, specifične težine, tačke paljenja, temperature destilacije, površinskog napona) [19]. Kada nafta dospije u morsku sredinu, primarni korak jeste praćenje naftnih mrlja koje plutaju po površini, kako bi se spriječilo njihovo širenje ka obali i staništima i minimizirao toksični uticaj na morski biodiverzitet. Životna sredina igra glavnu ulogu prilikom kontrole širenja nafte i njenih

promjena u morima kroz uticaje hemijskih, fizičkih i bioloških procesa, zbog čega je potrebna brza analiza kojom bi se utvrdila najpogodnija opcija za uklanjanje naftnog zaprljanja [19, 24]. Pored prirodnog načina uklanjanja i oporavka morskih površina od izlivena nafte, razvijene su različite metode i tehnike čija efikasnost zavisi od količine i vrste izlivena nafte, pogođenog područja i tipa života na mjestu izlivanja [19].

Postoji nekoliko tradicionalnih metoda koje su podijeljene u tri kategorije, mehaničke (fizičke), biološke i hemijske, koje se mogu samostalno primjenjivati ili kombinovati [2,19] (slike 13. i 14). Koja tehnika/metoda će biti upotrijebljena zavisi i od udaljenosti izlivena nafte od kopna. Ukoliko se izlivanje dogodi na udaljenosti preko 200 nautičkih milja, često se izbjegava tretiranje, međutim, ukoliko je izlivanje ozbiljno, može se pristupiti tretmanu u cilju prevencije ekološke katastrofe. Za izlivanja koja se dogode na udaljenosti između 20 i 200 nautičkih milja, uglavnom se koriste mehanički postupci uklanjanja nafte sa površine vode, dok se na udaljenosti između 10 i 20 nautičkih milja primjenjuje hemijski metod razbijajući naftu u manje kapljice. Poznavajući činjenicu da je nafta opasnija što se više približavamo obali, na udaljenosti od 10 nautičkih milja koriste se biološke metode, čija upotreba smanjuje potencijalno štetan uticaj na obalni ekosistem i ubrzava prirodni proces čišćenja [8]. Kako bi se u potpunosti smanjio uticaj izlivanja i utvrdila najprikladnija opcija, neophodno je sprovesti brzu analizu [19].



Slika 13. Podjela metoda za uklanjanje naftnih mrlja [8, 24]



Slika 14. Metode uklanjanja naftnih mrlja iz morske vode (prilagođena iz rada) [29]

Hemijske metode omogućavaju uklanjanje naftnih zaprljanja za relativno kratko vrijeme. Ova metoda uključuje tri postupka, spaljivanje na licu mjesta, raspršivanje upotrebom disperzanata i očvršćavanje pomoću učvršćivača [2]. Spaljivanje obuhvata proces uklanjanja prolivenog naftnog zaprljanja pod ograničenim uslovima (slika 15.) [19].

Ova hemijska metoda primjenjiva je jedino kada je debljina naftne mrlje manja od 3 mm [8]. Ukoliko su zadovoljeni svi potrebni uslovi, efikasno se može ukloniti u relativno kratkom vremenu [2] čak do 95 % zapaljene količine nafte [18, 19]. Ukoliko uporedimo ovaj metod sa drugim postupcima, može se zaključiti da sagorijevanje na licu mjesta ima minimalni uticaj na životnu sredinu, jer isključuje upotrebu hemikalija i velike opreme [8]. Međutim, toksične pare koje nastaju tokom sagorijevanja, koje sadrže ugljen-dioksid, aromatične ugljovodonike, okside azota, i dr., izazivaju ozbiljna sekundarna zagađenja atmosfere, životne sredine i života u morima i okeanima [2,8].

Raspršivanje upotrebom disperzanata predstavlja metod koji se koristi u slučaju nemogućnosti upotrebe tradicionalnih metoda [8] (slika 16.). Uspješnost primjene disperzanata za uklanjanje prolivene nafte ogleda se u lipofilnim (privlači naftu) i hidrofilnim (privlači vodu) djelovima surfaktantnih molekula. U kontaktu sa disperzantima, naftne mrlje se prevode u milion malih kapljica koje se slobodno kreću po vodi. Da bi upotreba ove metode bila efikasna, potrebno je

uzeti u obzir nekoliko faktora: sastav nafte, energija mora, količina i vrsta disperzanta (surfaktanta), vremenski uslovi i dr. [19,34].



Slika 15. Hemijski metod uklanjanja naftnih zaprljanja – spaljivanje [2]

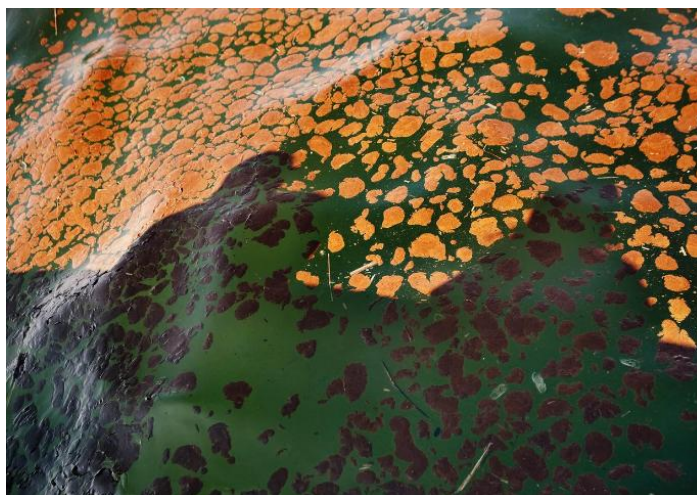


Slika 16. Hemijski metod uklanjanja naftnih zaprljanja – raspršivanje upotrebom disperzanata [25]

Pored svojih prednosti i mogućnosti uklanjanja velike količine nafte brzo i efikasno, veoma je važno prepoznati i negativnu stranu upotrebe disperzanata u vidu posljedica na životnu sredinu [8, 29]. Zbog toksičnih hemikalija u svom sastavu, disperzanti mogu negativno uticati na morski život ometajući kretanje ptica i drugih životinja. Zbog svojih uticaja na životnu sredinu, sredstva za raspršivanje je korisno koristiti samo u slučaju ukoliko nije moguće primijeniti neku drugu ekološku metodu (mehanička metoda, bioremedijacija) [8].

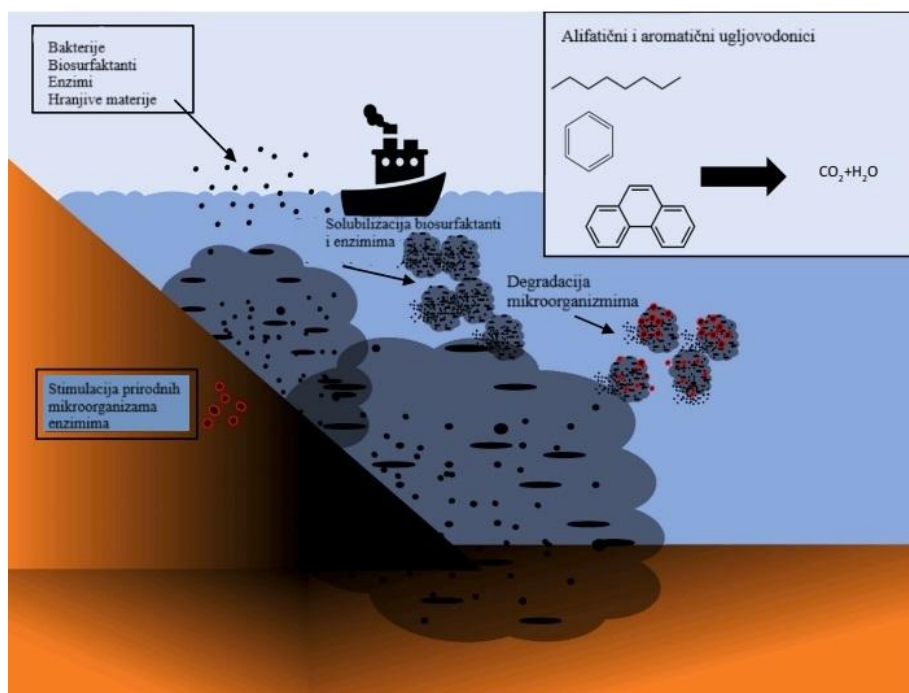
Učvršćivači predstavljaju polimere sa veoma dobro izraženim oleofilnim svojstima koja im omogućavaju bolje povezivanje sa izlivenom naftom. Sposobnost ovih materijala ogleda se u mogućnosti promjene fizičkih i hemijskih osobina nafte, te formiranju čvrste mase koju je lako ukloniti. Uglavnom se koriste za uklanjanje malih i tankih mrlja koje se pojavljuju u blizini obale, gdje je i važno smanjiti uticaj nafte na ekosistem [35] (slika 17.). Nedostatak upotrebe ovog hemijskog tretmana ogleda se u njegovom uticaju na morski ekosistem, kao i u nemogućnosti vraćanja nafte u upotrebu nakon sakupljanja [29, 35].

Brojna istraživanja usmjerena su na usavršavanje postojećih hemijskih metoda sa ciljem eliminisanja sekundarnih ostataka koji imaju negativne posljedice na vazduh, morsku vodu i biodiverzitet.



Slika 17. Hemijski metod uklanjanja naftnih zaprljanja – učvršćivači [36]

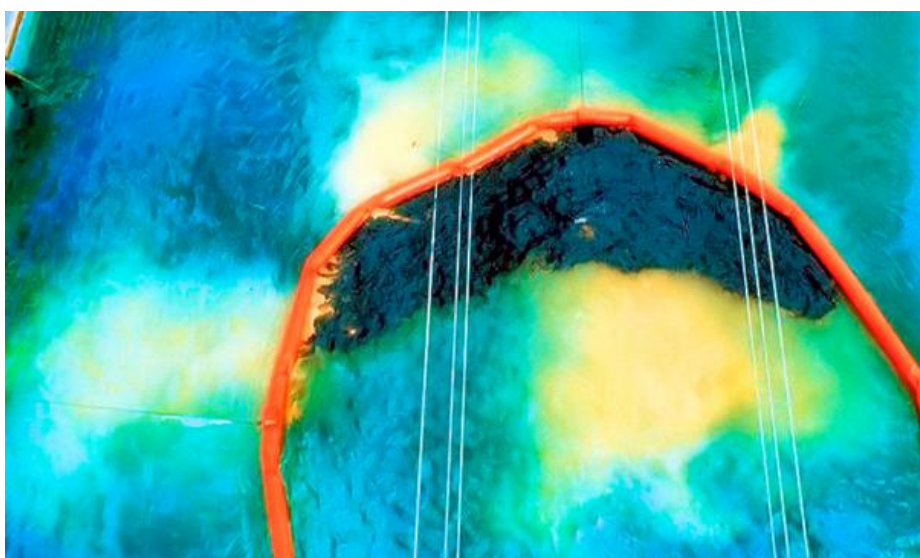
Biološkim metodama se smatraju metode koje se sprovode upotrebom raznih mikroorganizama (bakterija, gljiva, algi). Bioremedijacija je prirodna i ekološki prihvatljiva tehnika koja uz pomoć mikroorganizama, naftne mrlje pretvara u jednostavne i netoksične molekule [8] (slika 18.). Kako bi se postupak prirodne degradacije poboljšao, na mjesto izlivanja treba dodati supstance bogate fosforom i azotom [8]. Istraživanja su pokazala da postoji više od 170 rodova bakterija i gljivica koje su identifikovane kao izvori degradacije ugljovodonika. Prisutnost ovih mikroba u životnoj sredini je sve veća i imaju sposobnost degradacije nafte u aerobnim i anaerobnim uslovima [19]. Međutim, iako je bioremedijacija efikasan i ekološki prihvatljiv pristup čišćenju izlivanja nafte, ona ne predstavlja rješenje kojim se brzo može odreagovati nakon izlivanja nafte. Ovaj postupak se odvija prirodnim putem i zavisi od raznih faktora, te može potrajati godinama. I pored njihovih nedostataka, biološke metode možemo smatrati sigurnim i prikladnim rješenjem [8].



Slika 18. Biodegradacija alifatičnih i aromatičnih ugljovodonika u morskoj vodi
(prilagođena iz rada) [37]

Mehaničke metode su primarne za sanaciju izlivanja nafte u morskom okruženju. Postupak se sastoji iz faze zadržavanja i faze oporavka, čiji je zajednički i krajnji cilj prikupljanje što je moguće više nafte za skladištenje [19]. Oprema koja se koristi za zadržavanje i oporavak uključuje plutajuće brane, sakupljače (skimere) i sorbente [2].

U cilju zadržavanja i kontrole naftnih mrlja na površini vode koriste se fizičke barijere, odnosno plutajuće brane (slika 19.) [38], koje služe kao barijere oko nafte na površini vode, sprječavajući njeno dalje širenje, te pomažu u akumulaciji deblje naftne mrlje kako bi se poboljšalo prikupljanje u rezervoare [8, 19]. Efikasnost upotrebe plutajućih brana u mnogome zavisi od mehaničke energije mora, dok je njihova funkcionalnost najbolja kada je izlivena naftna mrlja skoncentrisana u jednoj oblasti [8].

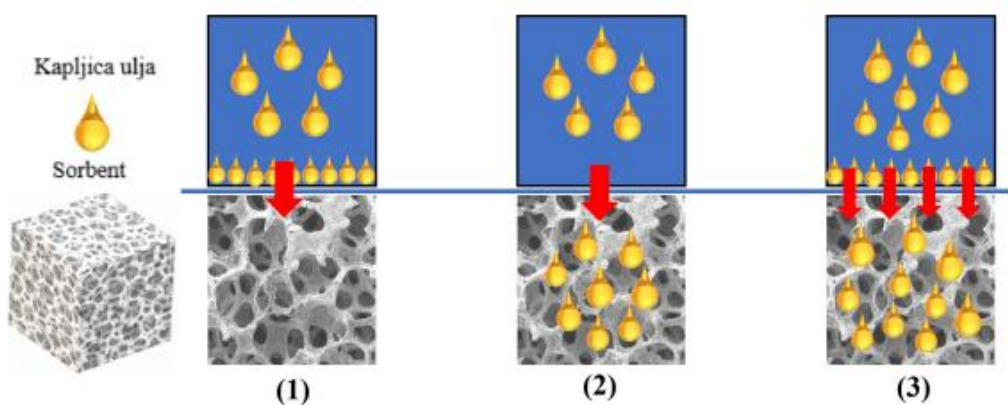


Slika 19. Fizički metod uklanjanja naftnih zaprljanja – plutajuće brane [38]

Sprječavanje širenja nafte na površini vode sakupljačima (skimerima) daje prostor za oporavak nafte i štiti staništa i obale od zagađenja naftom [19]. Kako plutajuće brane imaju ulogu u

sakupljanju naftnih mrlja, sakupljači služe za njeno što bezbjednije uklanjanje iz morske sredine. Realizaciju ove tehnike sprovode specijalizovane mašine (automatizovane ili ručne) koje su dizajnirane za rad u uslovima karakterističnim za mirno, ali i za nemirno more [8]. Na raspolaganju su različite vrste skimera (oleofilni, brane, vrtložni i usisni), prilikom čijeg izbora je ključno uzeti u obzir karakteristike izlivena nafte, uključujući njenu viskoznost, uticaj vremenskih uslova, kao i prisustvo ostataka koji mogu ometati proces čišćenja. Pored toga, trenutni uslovi na površini vode, kao što su talasi i vjetar, takođe igraju važnu ulogu u određivanju efikasnosti pojedinačnih tipova skimera [19]. Cilj rada ovih uređaja je da omoguće odvajanje nafte i vode, kako bi se sakupljena nafta mogla dalje prerađivati [8]. Za razliku od drugih metoda, mehanički postupci su najmanje invazivni za životnu sredinu, međutim ono što umanjuje njihovu upotrebu, pored vremenskih uslova, jeste dugotrajnost i visoka cijena, te potreba za velikim brojem osoblja kao i opremom kako bi postupak uklanjanja naftnih mrlja iz morske vode zaista bio uspješan [19, 29].

Izazov je razviti efikasna rješenja za sanaciju područja na kojima je došlo do izlivanja nafte, a da pritom ista zadovolje sve standarde za očuvanje životne sredine [29]. Korišćenje sorbenata predstavlja ozbiljan pravac kojim treba ići ka unapređenju i pronalasku novih materijala koji će omogućiti efikasno uklanjanje naftnih zaprljanja [2]. Sorpcija predstavlja ključnu tehniku za čišćenje izlivena nafte (slika 20.) [2], bilo da se odvija putem apsorpcije ili adsorpcije, čiji je cilj zadržavanje i uklanjanje nafte s vodene površine [8].



Slika 20. Šematski prikaz procesa apsorpcije nafte (prilagođena iz rada) [2]

Kao što je prikazano na slici 20., kapljice nafte se mogu akumulirati na površini sorbenata preko slabih sila interakcije (1), mogu da prodiru u praznine ili pore sorbenata - kapilarne pojave (2), a može doći i do kombinacije oba procesa, odnosno da se nafta zadržava na površini materijala i istovremeno prodire u unutrašnje šupljine sorpcionih materijala putem kapilarnog efekta [2].

Sorbenti su materijali koji su posebno dizajnirani za upijanje tečnosti (nafta), koristeći proces apsorpcije (tečnost prodire i zadržava se u porama materijala) ili adsorpcije (tečnost se zadržava na površini materijala). I apsorpcija i adsorpcija su efikasne metode uklanjanja tečnosti sa površina, uključujući i naftne mrlje. Sorbentni materijal, nakon adsorpcije, se može prikupiti i reciklirati ili ekološki zbrinuti, čime se smanjuje potencijalni negativni uticaj na životnu sredinu [8].

Prilikom odabira adsorbenata za čišćenje naftnih mrlja, ključno je uzeti u obzir specifične karakteristike i adsorbenata i vrste nafte. Specifičnim karakteristikama smatraju se brzina apsorpcije, brzina i kapacitet adsorpcije, zadržavanje nafte i jednostavnost primjene [24]. Sorbentni materijali se mogu podijeliti u tri glavne grupe: organski materijali, neorganski materijali i sintetički materijali [19]. Prednosti i nedostaci primjene ovih materijala su prikazani u tabeli 2. [2].

Tabela 2. Prednosti i nedostaci sorbentnih materijala [2, 19, 24]

Sorbentni materijali	Primjeri	Prednosti	Nedostaci
Organski materijali	stabljika kukuruza, pamučna vlakna, kokosova ljuska, drvena vlakna, slama	dostupnost, ekološka prihvatljivost, biorazgradivost, netoksičnost, niska cijena	nizak procenat sorpcije, loša hidrofobnost, niska selektivnost
Neorganski materijali	zeoliti, grafit, glina, dolomit	velika površina, nezapaljivost, laka dostupnost	nizak kapacitet sorpcije, nisu biorazgradivi
Sintetički materijali	polietilen, poliuretan, polipropilen	hidrofobna i oleofilna svojstva, ponovna upotreba, veliki kapacitet sorpcije	nerazgradivost, nisu prirodni materijali

Uzimajući u obzir ozbiljnost rješavanja problema izlivanja nafte, te troškove pripreme sorbentnih materijala, istraživani su „zeleni sorbenti” dobijeni iz biomase biljnog i životinjskog porijekla [2]. Analizom razvoja materijala na bazi biomase za uklanjanje nafte koja je sprovedena 2023. godine, a koja je obuhvatila rezultate istraživanja za prethodnih pet godina, utvrđeno je da je neophodno hitno razviti ekonomične i ekološki održive sorbente na bazi biomase za saniranje naftnih mrlja [2]. Kao jedan od primjera uspješnosti uklanjanja nafte iz morske vode jeste upotreba listova biljke lavsonije (lat. *Lawsonia linermis*). Istraživanje je pokazalo da se biorazgradivi i dostupni listovi te biljke mogu koristiti kao prirodni adsorbent u čišćenju izlivena nafte iz morske vode, te da se ponovo mogu koristiti za 4 ciklusa, ali sa padom efikasnosti uklanjanja ispod 40 % [31].

Laka dostupnost, biorazgradivost i prihvatljivost sa stanovišta životne sredine, osnova su za dalja istraživanja i dizajniranje efikasnog prirodnog sorbenta [2, 19].

2.5 Pregled dosadašnjih istraživanja

Oslobađanjem tečnih naftnih ugljovodonika posredstvom ljudskih aktivnosti dolazi do poremećaja životne sredine i neuravnoteženosti ekosistema [39, 40]. Prirodna curenja nafte iz podvodnih izvora i dalje su bitan izvor zagađenja, ali ljudske aktivnosti su daleko dominantnije. Kao jedna od aktivnosti ljudi koja utiče na zagađenje čak do 45 %, jesu operativna pražnjenja nafte iz tankera. Tokom poslednje decenije u svijetu je prosuto preko milijardu litara nafte dok oko 6 miliona tona godišnje ulazi u okeane [39]. Gotovo je nemoguće osloboditi morski ekosistem od štetnih uticaja izlivanja nafte i pored kontrole predviđene međunarodnim konvencijama [41].

U pogledu tretmana zagađenih voda, proučavane su osobine različitih materijala, počev od prirodnih vlakana, do neorganskih minerala i sintetičkih polimera [24]. Kao materijal sa visokim potencijalom za odvajanje nafte i vode istakle su ugljenične nanocijevi, koje karakterišu dobre mehaničke osobine, brze reakcije i visok sorpcioni kapacitet [24]. Pored njih, istraživane su i

sposobnosti ugljeničnih materijala dobijenih od lignocelulozne biomase. Uspješnost uklanjanja polutanata iz zemljišta i voda, korišćenjem ugljeničnih materijala dobijenih modifikovanjem biomase, uslovljena je površinskim funkcionalnim grupama, velikom specifičnom površinom i poroznošću strukture [42]. U prethodnom periodu, razvoj takvih materijala je proučavan u pogledu uklanjanja polutanata iz otpadnih voda [11], dok je malo dostupnih podataka o njihovoj primjeni za odstranjivanje naftnih mrlja iz morske vode.

Efikasnost upotrebe modifikovanih i nemodifikovanih drvenih šumskih ostataka za uklanjanje i adsorpciju zagađivača iz vode kao što su boje, farmaceutski proizvodi, herbicidi i joni metala, ispoljili su ostaci kao što su sjeme, kore, grane, pa čak i cvjetne latice. U većini slučajeva, tehnologije modifikacije su uticale na povećanje efikasnosti materijala na bazi biomase za uklanjanje organskih i neorganskih zagađivača [3].

Svaki novi predloženi adsorbentni sistem treba da bude ekološki prihvatljiviji, ekonomski izvodljiv i tehnički primjenljiv sa minimalnim nivoom složenosti u smislu pripreme i upotrebe [24]. Proizvodnja materijala za uklanjanje nafte iz vode jedno je od interesantnih područja primjene biomase dobijene prirodnim putem (biljke, životinje, mikroorganizmi) upravo zbog njene dostupnosti, biorazgradivosti, netoksičnosti, niske cijene i raznovrsnosti [2].

Efikasnost biougla za uklanjanje organskih i neorganskih zagađivača, zavisi od njegove površine, raspodjele veličina pora, površinskih funkcionalnih grupa, kao i veličine molekula koje treba ukloniti, dok su karakteristike njegove površine uslovljene prirodom sirovina i metodama pripreme [43]. Rezultati istraživanja biougla dobijenog niskotemperaturnom pirolizom tri vrste otpadne biomase: pšenične slame, taloga kafe i zrna iz procesa proizvodnje piva, pokazuju da se tako dobijeni materijali, osim za dobijanje goriva, mogu koristiti i za dobijanje adsorbenata za uklanjanje zagađivača [14]. Utvrđeno je da se i kombinacijom prirodnih organskih i neorganskih materijala mogu dobiti sorbenti odličnih hidrofobnih osobina za sorpciju nafte [9].

2.5.1 Postupci dobijanja ugljeničnih materijala

Život današnjeg čovjeka teško bi se mogao zamisliti bez ugljeničnih materijala. Pod terminom „ugljenični materijali” podrazumijevamo materijale izgrađene od elementarnog ugljenika [44]. Poznavajući činjenicu da je ugljenik najrasprostranjeniji element u prirodi koji pruža osnovu za sav život na Zemlji, nije teško zaključiti o kolikom broju materijala je riječ [45].

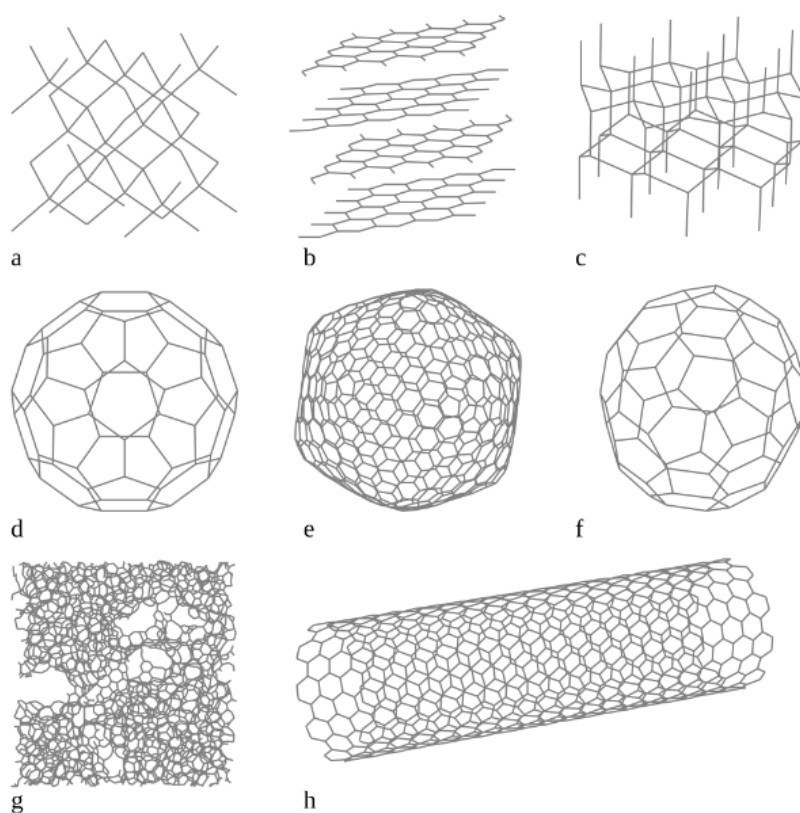
Postojanje ugljenika u različitim oblicima može se pripisati njegovoj jedinstvenoj elektronskoj strukturi, koja omogućava formiranje stabilnih hemijskih veza u različitim konfiguracijama. Mogućnost formiranja jednostrukih, dvostrukih i trostrukih veza, sposobnost katenacije (vezivanja atoma ugljenika sa drugim atomima ugljenika) formirajući aciklične ili ciklične nizove, te mogućnost formiranja ravnih ili razgranatih lanaca, kao i mogućnost vezivanja sa drugim nemetalima, čini ugljenik posebnim elementom [46, 47].

Najpoznatiji oblici ugljeničnih materijala, još od antičkih vremena, su dijamant i grafit [47]. Nakon razjašnjavanja strukture grafita 1924. godine, odnosno zahvaljujući anizotropnosti i prisustvu defekata u njegovoj strukturi, stvoren je niz novih materijala koji se toliko međusobno razlikuju da je teško povjerovati da se radi o materijalima na bazi istog hemijskog elementa. Međusobne razlike ove velike grupe materijala potiču kako od polaznih materijala tako i od načina njihovog dobijanja [44].

Pored dijamanta i grafita, 1985. godine otkrivena je treća alotropska modifikacija ugljenika, fuleren. Otkrićem fulerena, sastavljenog od petočlanih i šestočlanih prstenova, dat je podsticaj sistematičnom izučavanju ugljeničnih vlakana veoma malih dimenzija [48]. Ubrzo nakon toga, 1991. godine, počinje priča o sada poznatim ugljeničnim nanocijevima koja je omogućila iskorak u nauci o nanomaterijalima [48]. Šezdesetih godina prošlog vijeka započeo je razvoj novih ugljeničnih materijala (karbonska vlakna, pirolitički ugljenici i staklasti ugljenici) koji su izvedeni iz prekursora, a koji se ne mogu grafitizovati [49].

Ugljenik se može naći u više alotropskih modifikacija, a neke od njih su dijamant, grafit, amorfni ugljenik, grafen, fulereni i ugljenične nanocijevi. Svim ovim alotropskim modifikacijama je zajedničko da u svom sastavu imaju ugljenik, ali ono što ih razlikuje jeste to što imaju različitu strukturu, poroznost i fizičko-hemijske osobine [50]. Na slici 21., prikazana je struktura nekih od alotropskih modifikacija ugljenika [51].

Jednu od glavnih karakteristika za odabir ugljeničnog materijala predstavlja veličina čestica. Makročestice karakterišu biougalj, aktivni ugljenik i druge negrafitne ugljenične materijale, dok se nanočestice vežu za ugljenične nanocijevi, ugljenična nanovlakna, grafen i dr. [50].



Slika 21. Struktura alotropskih modifikacija ugljenika [51]

a) dijamant, b) grafit, c) lonsdaleit, d) fuleren C60, e) fuleren C540, f) fuleren C70, g) amorfni ugljenik, h) ugljenična nanocijev

Dobijanje ugljeničnih materijala zavisi od polazne supstance kao i od načina njegovog dobijanja. Kontrolisanim zagrijavanjem organske supstance u inertnoj atmosferi (karbonizacija) dobija se ugljenični materijal čiji ostaci su bogati ugljenikom. Postupak karbonizacije je donekle sličan postupku ugljenisanja, ali je različita brzina, kao i temperatura na kojoj se procesi odvijaju. Karbonizacijom ugljeničnog materijala (karbona) kao finalni proizvod dobijamo grafitabilni ili negrafitabilni karbon [44].

Postupak grafitizacije predstavlja proces u kojem se sa porastom temperature dešavaju hemijske i strukturne promjene materijala. Zagrijavanjem na temperaturama do 2500 °C (termička aktivacija) dolazi do prevođenja termodinamički nestabilnog karbona u stabilan (grafit) materijal. Zavisno od temperature na kojoj sprovodimo postupak sagorijevanja polazne supstance (prekursora), prepoznavamo torefikaciju (200 °C -300 °C), pirolizu (*spora piroliza* 350 °C -980 °C, *brza piroliza* 400 °C-1000 °C), gasifikaciju (700 °C-1500 °C), karbonizaciju (≥ 1000 °C) i grafitizaciju (*zagrijavanje do* 2500 °C) [43, 44]. Posmatrajući temperaturu na kojoj se sprovode svi ovi postupci, možemo zaključiti da se neki ugljenični materijali zapravo dobijaju i preklapanjem termohemijskih postupaka.

Kao glavni termohemijski postupak obrade organskih komponenti (biomasa) u ugljenične materijale izdvaja se postupak pirolize. Piroliza je proces termohemijske razgradnje tokom kojeg se biomasa zagrijava na povišenoj temperaturi (350 °C –1000 °C) u odsustvu kiseonika pri čemu se stvaraju tri glavna proizvoda: čvrsti proizvod bogat ugljenikom (biouglj), isparljive materije koje se dalje djelimično kondezuju u tečnu fazu (bio-ulje), i gasovitu fazu (CO, CO₂, CH₄ i H₂) [43, 52]. Kao poseban proces izdvaja se spora piroliza koja se smatra ključnom za proizvodnju biougla zbog visokog prinosa čvrste supstance. U poređenju s drugim vrstama pirolize, ona obezbjeđuje prinos biougla od oko 25 % i 35 % [52].

Postupak dobijanja ugljeničnih materijala na temperaturama od 200 °C do 500 °C korišćenjem biomase kao prekursora, za istraživače predstavlja oblast velikog interesovanja. Poseban akcenat

je na biomasi, koja može uticati na kvalitet životne sredine, posebno ona koja potiče od poljoprivrednih i šumskih ostataka.

Istraživanjem fizičko-hemijskih osobina i strukture biouglja proizvedenog brzom pirolizom drvene sječke napravljene od bora (lat. *Pinus rigida*), utvrđeno je da se sa povećanjem temperature pirolize smanjuje prinos biouglja. Step en karbonizacije materijala se povećavao sa povećanjem temperature pirolize od 300 °C do 500 °C. Kako je piroliza napredovala, smanjivao se sadržaj kiseonika i vodonika. Povećanje temperature pirolize dovelo je do formiranja biouglja aromatične strukture [53]. Analiziran je i uticaj temperature pirolize (300 °C–700 °C) na kvalitet, prinos i energetske profile proizvoda dobijenog iz ljuske pinjola. Utvrđeno je da su temperature pirolize u rasponu od 500 °C do 600 °C optimalne za dobijanje proizvoda poboljšanih osobina, kao i značajnog sadržaja fiksnog ugljenika i veće specifične površine biouglja [54].

Istraživanje proizvodnje bio-ulja od šumskih ostataka, borovih iglica, uključilo je optimizaciju parametara procesa kao što su temperatura, vrijeme zadržavanja i brzina protoka gasa. Maksimalni prinos bio-ulja od 38,1 mas.% postignut je na temperaturi od 500 °C, za vrijeme od 30 min i protok gasa od 50 mL·min⁻¹. Najveći prinos biouglja od 60 mas% velike toplotne moći od 25,40 MJ/kg dobijen je na 232 °C, za vrijeme od 60 min, pri protoku gasa od 100 mL·min⁻¹ [55].

2.5.2 Razvoj i primjena ugljeničnih materijala za uklanjanje polutanata

Izuzetno duga lista primjera primjene ugljeničnih materijala čini ih „uvijek zelenim” materijalima za koje se prepoznaje niz mogućnosti za dalji razvoj u budućnosti [47]. Ugljenični materijali su interesantni zbog velike specifične površine, fizičko-hemijskih osobina, niske cijene i dostupnosti, a mogu se primijeniti kao katalizatori, adsorbenti i za skladištenje energije [45].

Upotreba ugljeničnih materijala kao adsorbenata vezuje se za daleku prošlost i stoga je vrlo teško utvrditi njihovo tačno porijeklo. Prije nego su se razvili savremeni adsorbenti na bazi ugljenika

ljudi su koristili drveni ugalj, ugalj ili djelimično sagorjele materijale bogate ugljenikom [46]. Tokom godina, obimna istraživanja su posvećena efikasnosti adsorbenata na bazi ugljenika za uklanjanje zagađivača iz vazduha, tla, vode i različitih sintetičkih materijala. Njihova svestranost i efikasnost učinili su ih ključnim faktorom u aktivnostima posvećenim sanaciji životne sredine [46]. Proučavane su osobine različitih materijala u pogledu tretmana zagađenih voda, a u cilju definisanja glavnih prednosti i nedostataka njihove primjene.

Ugljenične nanocijevi izazvale su široku pažnju kao novi tip adsorbensa, zbog svojih nanorazmjera i homogenih mikroporoznih struktura sa velikom površinom [56]. Razmatrana je mogućnost uklanjanja raznih neorganskih i organskih zagađivača iz otpadnih voda [57] upotrebom ugljeničnih nanocijevi: jednoslojnih ugljeničnih nanocijevi, dvoslojnih ugljeničnih nanocijevi, kao i višeslojnih ugljeničnih nanocijevi [46]. Bilo da su u izvornom ili modifikovanom obliku nanocijevi su primjenljivi adsorbenti za uklanjanje metala, antibiotika i metilensko plavog iz vodenih sistema [46, 57, 58]. U oblasti adsorpcije metala pomoću nanomaterijala, posebno se ističe efikasnost ugljeničnih nanocijevi funkcionalizovanih tiolom, za uklanjanje žive - Hg (II) jona, čiji stepen adsorpcije iznosi čak 65,5 mg/g. Takođe, pomoću aminomodifikovanih višeslojnih ugljeničnih nanocijevi, pri pH vrijednosti 6, uspješno je uklonjeno i olovo - Pb (II) joni u vodenom rastvoru kapacitetom od 58,3 mg/g [58]. Ugljenični nanomaterijali, posebno višeslojne ugljenične nanocijevi, pokazuju značajnu adsorpcionu efikasnost prema metilensko plavom i to kapaciteta 132,6 mg/g, kao i visoku djelotvornost pri uklanjanju antibiotika (tetraciklin, sulfonamid, makrolid, kinolon) [46].

Pored navedenog, ugljenične nanocijevi pokazale su visok potencijal u odvajanju nafte i vode, zbog dobrih mehaničkih osobina, brze reakcije sorpcije i visokog sorpcionog kapaciteta. Američki tim istraživača razvio je sunder koji je napravljen od čistih ugljeničnih nanocijevi sa dodatkom bora (B) koji je pokazao izuzetnu sposobnost uklanjanja nafte iz vode, a uz to i mogućnost ponovne upotrebe. Ugljenične nanocijevi modifikovane p-fenilendiaminom su korišćene za uklanjanje nafte iz vode. Efikasnost uklanjanja je bila oko 97 % [24].

Osim nanomaterijala, adsorbenti na bazi grafena pokazuju veliki potencijal za primjenu u oblastima ozdravljenja životne sredine. Zbog svoje dvodimenzionalne strukture i visoke specifične površine, grafen se koristi kao adsorbent u oblasti prečišćavanja otpadnih voda. Brzim unapređenjima grafena i njegovih derivata, razvijeni su adsorbenti koji efikasno uklanjaju razne polutante iz otpadnih voda (teške metale, organske boje, farmaceutske proizvode). Međutim, zbog visokih cijena troškova, upotreba grafena kao adsorbenta je ograničena. Dalja istraživanja su usmjerena ka pronalasku jeftinijih prekursora [56].

Dosadašnja istraživanja pokazala su da se biougalj može primjenjivati u energetskom sektoru (zamjena ugljenika, sekvestracija ugljenika), zaštiti životne sredine (adsorbent za zagađivače) i sektoru poljoprivrede (đubrivo), što pozitivno utiče na upravljanje otpadom i ublažavanje klimatskih promjena [14]. Jedno od istraživanja biomase kao adsorbenta, odnosi se na upotrebu makroalgi za uklanjanje tekstilnih boja. I pored njihove velike stabilnosti i otpornosti, tekstilne boje su efikasno uklonjene pirolizovanom biomasom koja potiče od makroalgi [43].

Analiza tehnologija za sintezu biouglja korišćenjem borovih ostataka, pokazala je dobru površinu i poroznost dobijenih uzoraka, ali i da aktivacija ili dopiranje metalima može značajno da poveća njihovu efikasnost u različitim oblastima kao što su bioremedijacija, sekvestracija ugljenika, proizvodnja katalizatora i skladištenje energije [11, 59]. Biougalj dobijen od borovih ostataka (šišarke, iglice) predstavlja materijal koji ima brojne primjene u postupcima adsorpcije, pa se tako tekstilne boje iz vode mogu efikasno ukloniti korišćenjem biouglja izvedenog iz otpada od borovih iglica [11]. Istraživana je i efikasnost adsorpcije biouglja na bazi borovog otpada u poređenju sa komercijalnim aktivnim ugljem u cilju uklanjanja rodamin B i briljantnih plavih boja. Oba ugljenična kompozita pokazala su veoma značajne adsorpcione afinitete prema rodamin B (pri pH = 6,5) i briljantnim plavim bojama (pri pH = 3,0). Biougalj proizveden od plodova bora, navodi se kao snažan adsorbent fenola iz otpadnih voda, sa kapacitetom adsorpcije do 26,738 mg/g u uslovima rada pH = 6,5 na 25 °C [11].

Nedavna istraživanja pokazala su da biouglj proizveden od borovog otpada ima veliki potencijal za uklanjanje neorganskih zagađivača iz otpadnih voda, uključujući i teške metale [11]. Upotrebom biougla dobijenog pirolizom borovih iglica na temperaturi od 550 °C, uspješno je uklonjeno olovo iz vodenog rastvora, a kapacitet adsorpcije je iznosio 40,43 mg/g [60]. Pored toga, biosorbent pripremljen od borovih šišarki može se koristiti za uklanjanje lijeka cefiksim iz vodenih rastvora i bolničkih otpadnih voda. Utvrđena je efikasnost uklanjanja polutanta od čak 92 % [61].

Uzimajući u obzir lakoću pripreme, ekonomičnost i efikasnost u uklanjanju različitih polutanata, te poznavajući ozbiljnost uticaja izlivanja nafte na opstanak bioloških ekosistema i biodiverzitet, neophodno je razviti održive sorbente na bazi biomase za saniranje naftnih mrlja [2]. Jedan od uspješnih primjera za uklanjanje nafte iz morske vode je kompozitni materijal dobijen korišćenjem prirodnih organskih i neorganskih materijala, odnosno minerala feldspata i biougla napravljenog od kore banane čime je utvrđena povećana hidrofobnost za sorpciju nafte [9]. U cilju pronalaska adekvatnog adsorbenta za potrebe uklanjanja naftnih zaprljanja, proučavana su adsorpciona svojstva listova biljaka [31]. Međutim, neophodna su dalja istraživanja u cilju razvoja novih tehnologija za dobijanje biougla koji će omogućiti optimizaciju njegove ekonomske održivosti i uticaja na životnu sredinu [11].

Na osnovu analize i sumiranja svih dostupnih podataka, kapacitet sorpcije i procjena troškova sa stanovišta dostupnosti resursa, procesa proizvodnje i primjenljivosti materijala, ukazuju da je biomasa (lignocelulozni materijal) u poređenju sa nanocijevima i grafenom povoljnija, kako sa aspekta ekologije, tako i u kontekstu troškova (tabela 3.) [62].

Tabela 3. Analiza ugljeničnih materijala u cilju pronalaska adekvatnog sorbenta [62]

Materijal	Dostupnost materijala	Troškovi	Ponovna upotreba	Biorazgradivost
Ugljenične nanocijevi				
Grafen (pjena)				
Biomasa (lignocelulozni materijal)				

Značenje boja: veoma pozitivno prilično pozitivno nisko pozitivno

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Hipoteza i plan eksperimenta

Pri planiranju eksperimentalnog dijela ovog master rada pošlo se od hipoteze da će se termohemijskom modifikacijom borovih iglica i šišarki dobiti ugljenični materijali za efikasno uklanjanje nafte iz morske vode. Definisana su i sljedeća istraživačka pitanja:

- Kako niskotemperaturna piroliza borovih iglica i šišarki utiče na morfologiju i strukturu dobijenih ugljeničnih materijala?
- Kako struktura ugljeničnih materijala utiče na njihove osobine u pogledu uklanjanja nafte iz morske vode?

Iako je objavljen vrlo mali broj radova u kojima se opisuje primjena termohemijski modificovane biomase koja potiče od borovih ostataka, za odstranjivanje nafte, dokazano prisustvo površinskih aktivnih grupa ukazuje na moguću primjenu iste, što je bio i osnov za hipotezu ovog master rada.

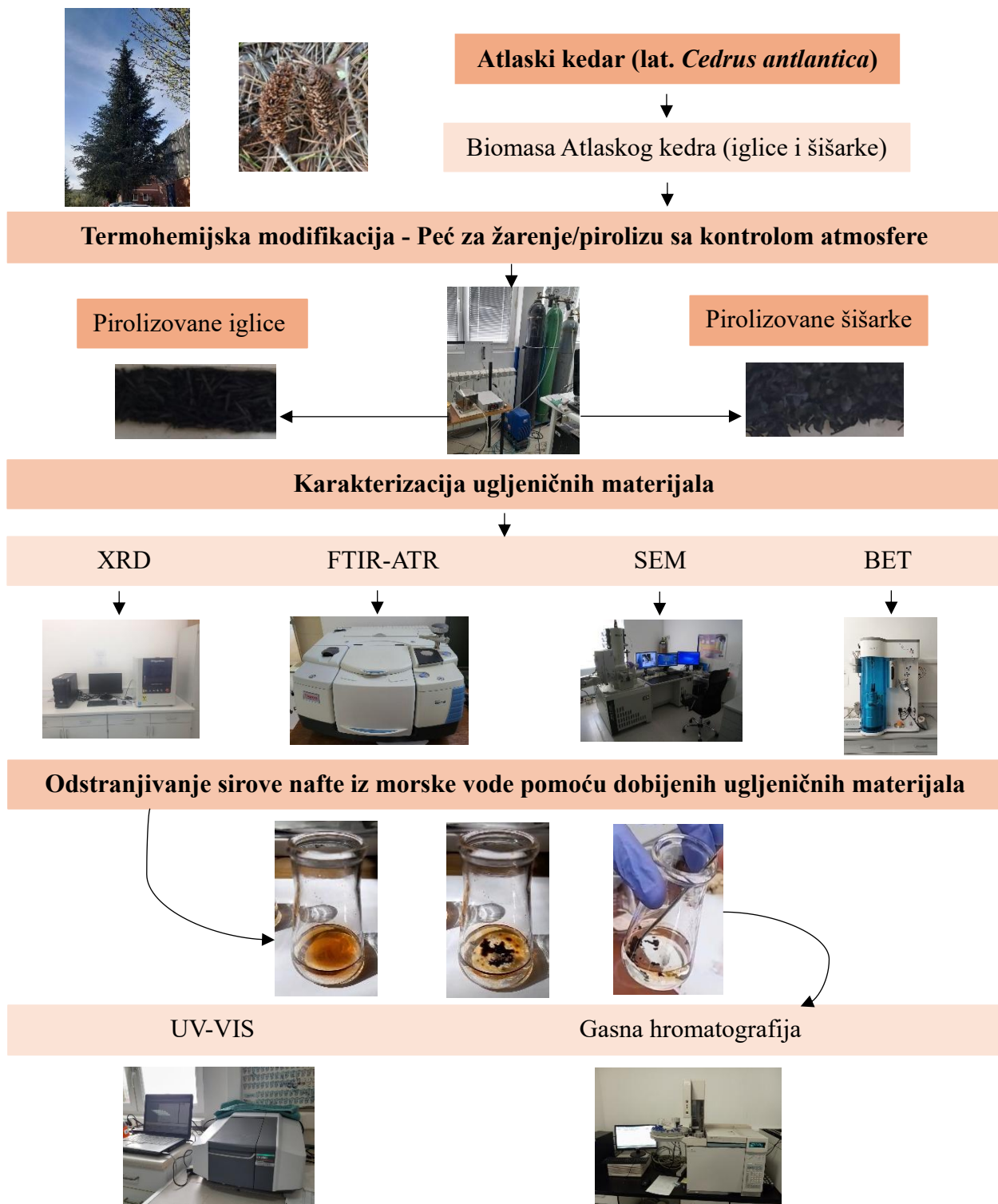
U okviru ovog istraživanja, dobijeni su ugljenični materijali koje karakteriše velika specifična površina i poroznost strukture koje su potrebne za vezivanje nafte iz morske vode. Stoga, ovo istraživanje predstavlja doprinos analizi mogućnosti razvoja nove metode za uklanjanje naftnih mrlja kao alternativni za skupe i ekološki neodržive metode, čiju primjenu prati taloženje adsorbovane nafte na morskom dnu, što dodatno negativno utiče na ekosistem mora.

3.1.1 Plan realizacije istraživanja

U cilju dobijanja ugljeničnih materijala koji bi se mogli primijeniti za odstranjivanje nafte iz morske vode, u ovom radu je termohemijski modificovana biomasa koja potiče od borovih ostataka. Niskotemperaturna piroliza usitnjenih i homogenizovanih iglica i šišarki atlaskog kedra je sprovedena na 400 °C u peći za žarenje u inertnoj atmosferi, kako bi se proces odigrao bez prisustva kiseonika.

Za potrebe karakterizacije dobijenih ugljeničnih materijala, korišćene su različite metode. U cilju ispitivanja kristalne strukture dobijenih ugljeničnih materija korišćena je rendgenostrukturalna analiza (XRD), dok je metodom infracrvene spektroskopije (FTIR-ATR) ispraćeno raskidanje specifičnih molekulskih veza u ispitivanim uzorcima. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) analizirana je morfologija pirolizovanih uzoraka, dok je specifična površina pora praćena BET (Brunauer-Emmett-Teller) analizom. Kako bi se procijenila efikasnost dobijenih ugljeničnih materijala za odstranjivanje nafte iz vode, uzorci morske vode uzeti prije i nakon dodavanja tih materijala, analizirani su uz pomoću UV-VIS spektrometra i gasnog analizatora, a sve u cilju utvrđivanja ostaka dugačkih ugljovodoničnih lanaca koji su sastavni dijelovi sirove nafte. Šema eksperimenta je prikazana na slici 22.

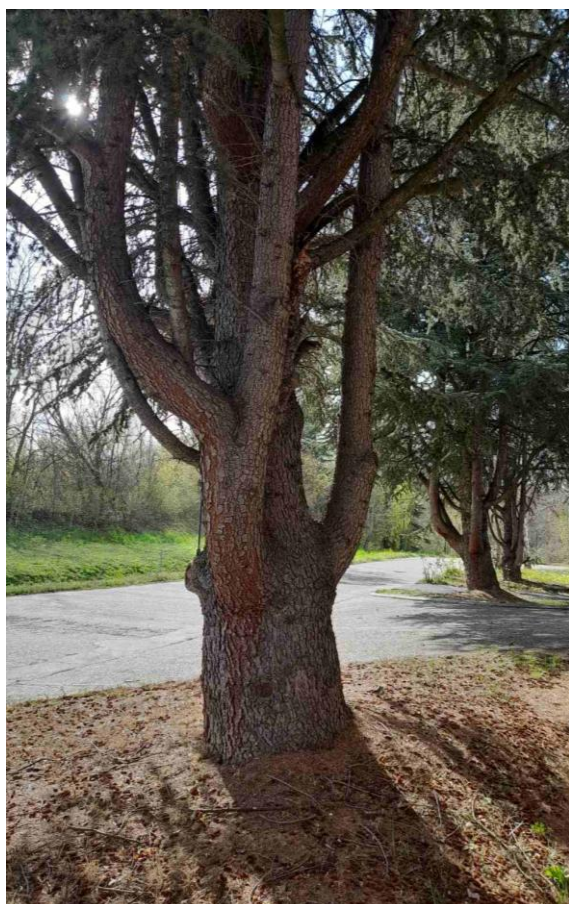
Ugljenični materijali dobijeni pirolizom biomase koja potiče od borovih iglica i šišarki dodati su morskoj vodi u koju je prethodno izliven uzorak sirove nafte. Upotrebom magnetne mješalice, simulirano je kretanje morske vode u stvarnim uslovima u cilju vizuelne identifikacije taloženja. Naime, taj postupak imao je za cilj da pokaže da neće doći do taloženja nafte, nego da će naftno zaprljanje ostati na površini i neće negativno uticati na morski ekosistem.



Slika 22. Šema eksperimenta

3.1.2 Materijal

U okviru eksperimentalnog dijela ovog master rada, u cilju dobijanja novih materijala, upotrebljeni su ostaci od drveta atlaski kedar (lat. *Cedrus atlantica*) koji pripada porodici borova (slika 23.), tačnije, korišćena je njegova biomasa iglice i šišarke (slike 24. i 25.). U Crnoj Gori ova vrsta bora koristi se za obogaćivanje parkovskih površina i kao takva lako se održava s obzirom da nije potrebno primjenjivati neki vid hemijske zaštite.



a)



b)

Slika 23. Atlaski kedar

Uzimajući u obzir dugovječnost (150 godina) i otpornost ove alohtone vrste, iglice i šišarke predstavljaju biomasu koja često ostaje neiskorišćena (slike 26. i 27.). Borove iglice i šišarke mogu da utiču na kvalitet životne sredine, ali i kao takve da pospješuju požare [10]. Upotreba biomase atlaskog kedra za proizvodnju materijala može doprinijeti održivom korišćenju prirodnih resursa.



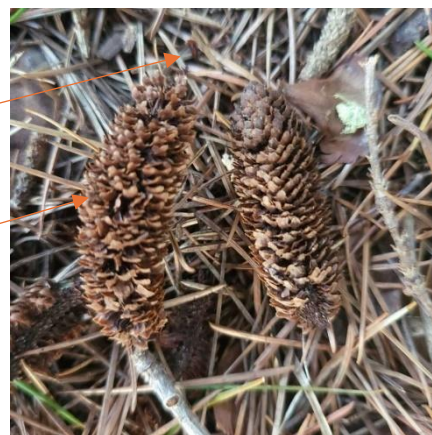
Slika 24. Biomasa atlaskog kedra
(lat. *Cedrus atlantica*) – iglice



Slika 25. Biomasa atlaskog kedra
(lat. *Cedrus atlantica*) – šišarke



Slika 26. Biomasa atlaskog kedra
(lat. *Cedrus atlantica*)



Slika 27. Iglice i šišarke atlaskog
kedra (lat. *Cedrus atlantica*)

Biomasa (iglice i šišarke) je ručno sakupljena, čuvana u staklenim teglama i kao takva ostavljena na vazduhu na sobnoj temperaturi kako bi se izgubio višak vlage te se biomasa dodatno prosušila, što je doprinijelo lakšoj i homogenijoj pirolizi (slike 28. i 29.). Nakon prikupljanja, osušene iglice i šišarke su usitnjene i homogenizovane korišćenjem mini blendera sa čeličnim sječivima (SMZR 260 A1) čime se obezbjedilo ravnomjerno raspoređivanje uzoraka u posudice za žarenje i njihovo uniformno sagorijevanje.



Slika 28. Sakupljena biomasa iglica atlaskog kedra (lat. *Cedrus atlantica*)



Slika 29. Sakupljena biomasa šišarki atlaskog kedra (lat. *Cedrus atlantica*)

3.2 Termohemijska modifikacija borovih iglica i šišarki

Prikupljene borove iglice i šišarke atlaskog kedra podvrgnute su niskotemperaturnoj pirolizi kako bi se dobio novi ugljenični materijal sa potencijalom za uklanjanje naftnih mrlja iz morske vode. Za sprovođenje ovog postupka korišćena je cjevasta peć za žarenje/pirolizu sa mogućnošću kontrole atmosfere (slika 30.). U peć za žarenje je postavljena kvarcna cijev koju karakteriše otpornost na visokim temperaturama, odlična termička i hemijska stabilnost. Na početku i na kraju cijevi su postavljeni čepovi sa cjevčicama za uvođenje, odnosno izvod, kao bi se izbjegla

oksidacija uzorka kiseonikom iz vazduha. Kao noseći gas koristio se azot, koji je pomoću ventila propuštan kroz kvarcnu cijev. Protok gasa je bio $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, temperatura pirolize $400 \text{ }^\circ\text{C}$, a vrijeme trajanja postupka 1 h. Uzorak je spontano hlađen u protočnoj atmosferi azota, nakon jednočasovne pirolize.



Slika 30. Peć za žarenje/pirolizu sa kontrolom atmosfere

3.3. Karakterizacija materijala

Karakterizacija materijala, odnosno termohemijski modifikovanih borovih iglica i šišarki, sprovedena je primjenom sljedećih metoda: rendgenostrukturalna analiza (XRD), infracrvena spektroskopija sa totalno oslabljenom refleksijom (FTIR-ATR), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiza, ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija (UV-VIS) i gasna hromatografija.

Analiza uzoraka upotrebom rendgenostrukturne analize (XRD), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiza, sprovedena je u Laboratoriji za

istraživanje materijala Univerziteta Nova Gorica, Slovenija, dok je analiza uzoraka infracrvenom spektroskopijom sa totalno oslabljenom refleksijom (FTIR-ATR), ultraljubičastom-vidljivom spektroskopijom (UV-VIS) i gasnom hromatografijom sporovodena u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“.

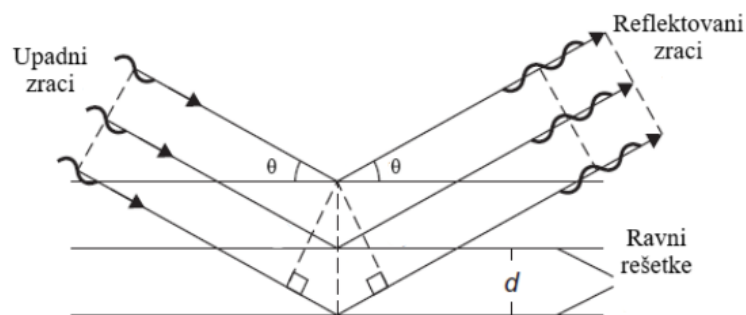
3.3.1 Rendgenostrukturalna analiza (XRD)

Rendgenostrukturalna analiza (XRD) se zasniva se na difrakciji rendgenskog zračenja (X-zraka) i ima široku primjenu za analizu i karakterizaciju materijala [63]. Ne samo da se mogu otkriti glavne karakteristike strukture, kao što su parametri rešetke i kristalna struktura, već i drugi detalji, poput rasporeda različitih vrsta atoma u kristalima, orijentacije, veličine subzrna i zrna, kao i veličine i gustine taloga [64]. Ovom metodom određuju se i molekulska struktura analiziranog uzorka, dužina veza između atoma, uglovi između veza, kao i apsolutne konformacije [63].

Rendgenski zraci, odnosno X-zraci predstavljaju oblik visokoenergetskog elektromagnetnog zračenja talasne dužine od 10^{-9} m do 10^{-11} m, koja je istog reda veličine kao i međuatomsko rastojanje u kristalnoj rešetki ($1-10 \text{ \AA}$) [63]. Detaljno razmatranje difrakcije sa kristala u smislu trodimenzionalne difrakcione rešetke je složeno. Međutim, Brag (Bragg) je pojednostavio problem pokazujući da je difrakcija ekvivalentna simetričnoj refleksiji sa različitih kristalnih ravni, ukoliko su ispunjeni određeni uslovi. Na slici 31., prikazan je snop X-zraka talasne dužine λ koji pada pod uglom θ na niz paralelnih kristalnih ravni. Snop reflektovan pod uglom θ , može biti stvaran samo ako se zraci reflektovani od uzastopnih ravni međusobno pojačavaju. Da bi ovo bilo moguće, dodatna udaljenost koju zrak rasut sa svake uzastopne ravni mora preći, odnosno razlika u putanji, mora biti jednaka cijelom broju talasnih dužina ($n\lambda$). Dakle, uslov za refleksiju i pojačanje je:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

Jednačina (3.1) je poznata kao Bragov (Bragg-ov) zakon, a kritične vrijednosti ugla θ za koje je zakon zadovoljen poznate su kao Bragovi (Braggovi) uglovi [64].



d-međuravansko rastojanje

Slika 31. Difrakcija X-zraka sa kristalnih ravni (prilagođena iz rada) [64]

U ovom master radu, za analizu uzoraka korišćen je rendgenski difraktometar za praškaste uzorke Rigaku MiniFlex (Tokyo, Japan) sa Cu K α zračenjem ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$, 30 kV, 10 mA) (slika 32.) Uzorak je postavljan na stakleni nosač, a difraktogram je snimljen u oblasti uglova od 10° do 80° (2θ), sa korakom od $0,02^\circ$ te brzinom prikupljanja podataka 5 sekundi po koraku.



Slika 32. Rigaku MiniFlex600 sa D/tex Ultra detektorom– XRD uređaj

3.3.2 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija je bila jedna od najranije korišćenih tehnika za karakterizaciju površine uzorka [65]. U odnosu na druge tehnike koje se većinom primjenjuju za dobijanje informacija o hemijskim elementima, infracrvena spektroskopija je osjetljiva na funkcionalne grupe [66]. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR spektroskopija) zasniva se na principu da interferencija zračenja između dva zraka rezultira signalom koji se naziva interferogram [65]. FTIR spektar se dobija obradom interferograma algoritmom Furijeove transformacije.

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom je u ovom radu primijenjena u cilju opisivanja promjena u hemijskoj strukturi pirolizovanih uzoraka. Prigušena totalna refleksija (ATR) je upotrebljena jer je brza i omogućava stvaranje mape i dubinsko profilisanje funkcionalnih grupa [66]. Za analizu praškastih uzoraka iglica i šišarki korišćen je Nicolet iS50 FTIR-ATR uređaj proizvođača Thermo Scientific, koji je prikazan na slici 33. Spektri uzoraka snimani su u opsegu talasnog broja $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.



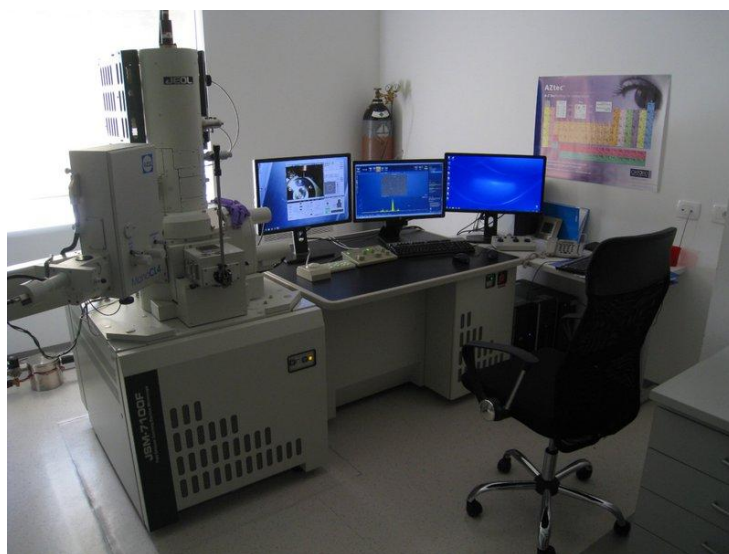
Slika 33. Thermo Scientific Nicolet iS50 FTIR-ATR uređaj

3.3.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija se intenzivno koristi u cilju karakterizacije nanostrukturnih materijala, u pogledu dimenzionalnosti, veličine, oblika, aglomeracije čestica i poroznosti [65], kao i za ispitivanje morfologije i sastava faza u nekom materijalu [67]. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) je uređaj kod kojeg se koristi uski fokusirani snop elektrona za skeniranje površine uzorka pri čemu snop brzih elektrona klizi po površini uzorka formirajući trodimenzionalne slike površine objekta s izuzetno visokom rezolucijom, u odnosu na optičke mikroskope. Slika uzorka formirana pomoću sekundarnih elektrona, uglavnom prikazuje površinske karakteristike uzorka, dok slika formirana pomoću povratno rasutih elektrona prikazuje unutrašnju strukturu uzorka, jer oni mogu da se emituju iz dubine uzorka od 1-2 μm . U SEM-u ubrzani elektroni posjeduju veliku energiju, koja pri interakciji sa uzorkom omogućava dobijanje različitih informacija o njegovim svojstvima [68].

SEM uređaji su poznati po jednostavnoj upotrebi, brznoj pripremi uzoraka i efikasnom prikupljanju podataka. Ipak, uprkos praktičnosti, ova metoda pruža djelimične informacije o karakteristikama materijala [68]. Da bi uzorci bili pogodni za SEM analizu, moraju biti neisparljivi kako bi se omogućilo održavanje visokog vakuuma u mikroskopu, reda veličine od 10^{-5} do 10^{-6} tor. Osim toga, zbog analize reflektovanim snopom elektrona, neophodno je da uzorci budu elektroprovodni. Ukoliko uzorci nisu provodni, njihova provodljivost se može postići nanošenjem vrlo tankog sloja metala, što ne utiče na topologiju površine uzorka [68].

U ovom radu skenirajući elektronski mikroskop SEM JEOLJSM 7100F TTLS (FEG) (slika 34.) je korišćen u cilju ispitivanja morfologije pirolizovanih ugljeničnih materijala. Uzorci su provodnom biadhezivnom trakom fiksirani za nosač i naparavani zlatom kako bi se osigurala provodljivost.



Slika 34. SEM JEOL JSM 7100F TTLS (FEG) - skenirajući elektronski mikroskop

3.3.4 Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiza

Jedan od dobro poznatih pristupa za određivanje specifične površine nanoporoznih materijala je Brunauer, Emmett i Teller (BET) metoda, koja se zasniva na fizičkoj adsorpciji molekula gasa za određivanje specifične površine materijala [69]. Naime, površina materijala se može odrediti praćenjem koncentracije (ili pritiska) adsorbenta ili mjerenjem količine adsorbovanog gasa [64]. BET analiza se često koristi u laboratorijama i industriji, za određivanje površine, veličine pora i zapremine pora materijala [64]. Kako bi se odredila stvarna površina uzorka, neophodno je očistiti površinu uzoraka, odnosno ukloniti sve nečistoće i vodu, jer blokiraju pore. Adsorbovani zagađivači se uklanjaju procesom degazacije, korišćenjem vakuuma ili protoka inertnog gasa pri visokoj temperaturi [64]. Površina i poroznost uzorka određene su korišćenjem instrumenta za fizičku i hemijsku adsorpciju Anton Paar Autosorb iQ (slika 35.). Za svaku analizu korišćeno je 20-30 mg uzoraka COF-a. Prije izvođenja adsorpcije azota (N_2) u kupatilu tečnog azota (77 K), uzorci su aktivirani držanjem na 80 °C tokom 16 sati. Površina je izračunata primjenom

višetačkastog Brunauer-Emmett-Teller (BET) modela, dok je raspodjela veličine pora određena korišćenjem teorije neregularne gustine funkcionala (NLDFT).



Slika 35. Instrument za fizičku i hemijsku adsorpciju Anton Paar Autosorb iQ – BET analiza

3.3.5 UV-VIS spektroskopija

UV-VIS spektroskopija je instrumentalna metoda koja je zasnovana na određivanju apsorpcionih svojstava različitih materijala. Mjerenja se izvode spektrofotometrom. Kada svjetlost odgovarajuće talasne dužine stigne do materijala, može izazvati različite efekte (apsorpcija fotona, rasipanje, refleksiju ili prelamanje) koji zapravo zavise od strukture i prirode uzorkovanog materijala. Udio transmitovane svjetlosti u UV-VIS spektroskopiji može se izračunati prema Beer-Lamberov (Beer-Lambert-ovom) zakonu koji definiše da odnos između intenziteta svjetlosti nakon

interakcije sa uzorkom i intenziteta upadne svjetlosti zavisi od dužine putanje svjetlosti kroz uzorak, kao i od osobina materijala (koeficijenta prigušenja, koji zavisi od talasne dužine i karakteristika materijala) [65].

U ovom radu, spektri dobijenih materijala snimani su na Shimadzu 2600 UV-VIS spektrofotometru (slika 36.) sa integrisanom sferom u rasponu od 200 nm do 800 nm.



Slika 36. Shimadzu 2600 UV-VIS spektroskop

3.3.6 Gasna hromatografija

Gasna hromatografija je najrasprostranjenija analitička tehnika koja se koristi za odvajanje i analizu isparljivih jedinjenja. Ova metoda je ključna za analizu gasova, tečnosti i čvrstih materijala, pri čemu se čvrste supstance obično rastvaraju u isparljivim rastvaračima. Gasna hromatografija može analizirati kako organske, tako i neorganske materijale [70]. Rezultati gasno-hromatografske analize prikazuju se na hromatogramu, koji predstavlja grafički prikaz signala sa detektora [71]. Određivanje sadržaja ugljovodonika u ispitivanim uzorcima u okviru ovog master

rada vršeno je pomoću GC/FID (slika 37.), gasnog hromatografa sa plameno – jonizujućim detektorom.



Slika 37. GC-FID HP G1530A - gasni hromatograf sa plameno – jonizujućim detektorom

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Sinteza ugljeničnih materijala na bazi modificovane biomase

Biomasa borovih ostataka, iglice i šišarke, korišćena je kao prekursor za dobijanje novih ugljeničnih materijala. Modifikacija biomase iglica i šišarki sprovedena je u peći za žarenje/pirolizu sa mogućnošću kontrole atmosfere. Postizanje inertne atmosfere u cilju izbjegavanja oksidacije uzoraka kiseonikom iz vazduha uslovljeno je korišćenjem azota. Prije i nakon sprovođenja postupka pirolize, vaga CP 224 S proizvođača Sartorius (slika 38.) je upotrebljena za mjerenje mase ispitivanih uzoraka.



Slika 38. Vaga CP 224 S (Sartorius)

Pripremljeni uzorci pirolizovani su na temperaturi od 400 °C u trajanju od 1 h (slika 39.), a za obezbjeđenje inertnih uslova primijenjen je protok gasa azota od 60 cm³ min⁻¹.

Nakon jednočasovne pirolize, uzorci su spontano hlađeni u atmosferi azota. Poslije hlađenja, sprovedeno je mjerenje dobijenih uzoraka. Upoređivanjem mase iglica (slika 40.) i šišarki (slika 41.) prije i nakon pirolize, utvrđen je pada mase kod oba uzorka od približno 50%. Masa svježih iglica iznosila je 0,5556 g, a nakon pirolize 0,2547 g, dok je masa svježih šišarki bila 0,5557 g, a nakon sprovedenog postupka pirolize 0,2513 g.



Slika 39. Prikaz sprovođenja postupka pirolize na temperaturi od 400 °C pri protoku azota oko 60 cm³ min⁻¹



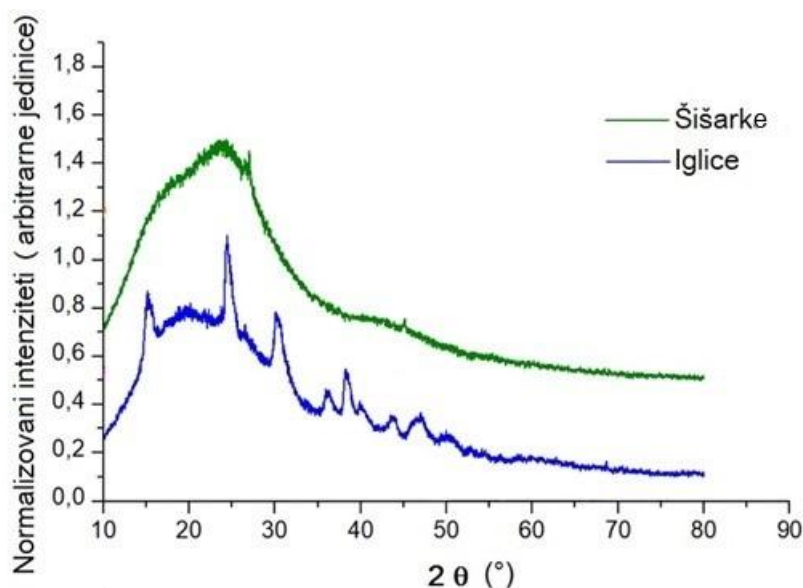
Slika 40. Prikaz iglica prije i nakon sprovedene pirolize

Slika 41. Prikaz šišarki prije i nakon sprovedene pirolize

4.2 Karakterizacija dobijenih ugljeničnih materijala

4.2.1 Rendgeno-strukturna analiza

Rendgeno-strukturnom analizom dobijeni su difraktogrami pirolizovanih uzoraka iglica i šišarki, prikazani na slici 42.



Slika 42. Difraktogrami šišarki i iglica atlaskog kedra (lat. *Cedrus atlantica*) pirolizovanih na 400 °C

Prije pirolize uzorak šišarki je po strukturi bio rastresit i mekan, dok je nakon pirolize dobijen materijal koji se pod pritiskom prstima može lako razdvojiti na listaste komponente. Pirolizom na 400 °C, komponente šišarke su lako prešle u ugljenične strukture i na difraktogramu (slika 42.) se jasno vide široki maksimumi na $2\theta = 10 - 30^\circ$ i na $2\theta = 40 - 50^\circ$, koji su tipični za ugljeničnu mješavinu grafitnih i heksagonalnih ugljeničnih jedinjenja [72]. Široki maksimumi ukazuju na odsustvo kristalnih struktura, te zaključujemo da su pirolizom šišarki dobijene amorfne ugljenične strukture.

Uzorak iglica je po prirodi čvršće i tvrđe strukture pa se to odrazilo i na izgled difraktograma nakon pirolize (slika 42.). I kod ovog uzorka postoji amorfizacija i širok maksimum od $2\theta = 15 - 30^\circ$ koji potiče od ugljeničnih struktura indeksirani sa C (002) [72, 73] ali za razliku od šišarki, kod ovog uzorka vidimo i dodatne maksimume, jasno izražene na $2\theta = 16^\circ, 26^\circ, 32^\circ, 38^\circ$, kao i one nešto slabijeg intenziteta na $2\theta = 36^\circ, 41^\circ, 44^\circ, 47^\circ, 51^\circ$.

Kako je na osnovu literature poznat približni elementarni sastav iglica četinara [74], koji je prikazan u tabeli 4., može se očekivati da je nakon pirolize i gubitka vode i isparljivih organskih komponenti (mjerenje mase uzoraka prije i poslije pirolize su pokazala smanjenje mase od 50 %) došlo i do parcijalne hemijske modifikacije pojedinih komponenata tako da identifikovani maksimumi ukazuju na prisustvo kristalita celuloze ($2\theta = 16^\circ$ i 22°), različitim neorganskim komponentama ($2\theta = 21^\circ, 22^\circ, 26^\circ, 30,5^\circ, 49^\circ$) [75]. Očekivano je zbog tvrdoće uzorka da piroliza nije uniformna kao u slučaju mekih šišarki i da postoje i amorfnog ugljenična jedinjenja, ali i prisustvo pomenutih organskih jedinjenja.

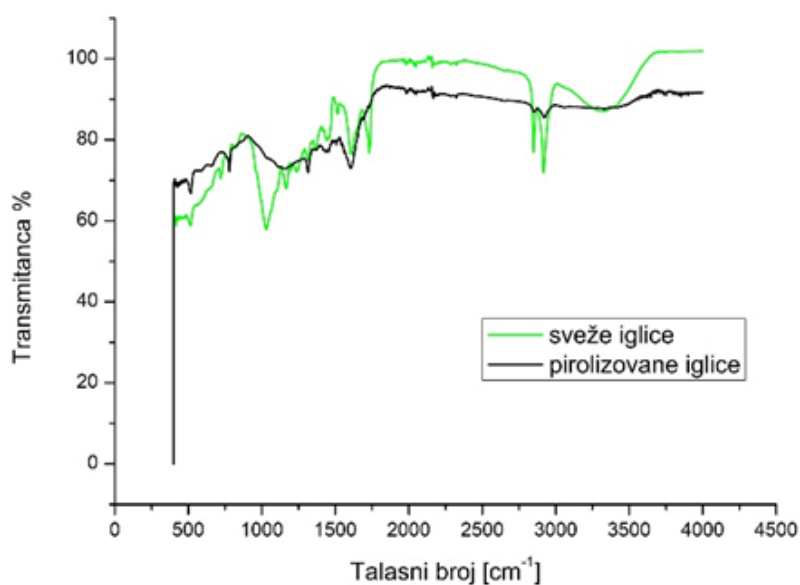
Tabela 4. Literaturni podaci elementarnog sastava iglica [74]

Sastav	Procijenjene vrednosti
Sadržaj vode	7,78 %
Isparljive materije (organske isparljive materije i eterična ulja)	71,58 %
Sadržaj pepela	2,08 %
Fiksirani ugljenici	26,34 %
Elementarna analiza u masenim %	
C	44,99
H	5,46
N	0,99
O	48,55
H/C	1,46
O/C	0,81
Empirijska formula	$\text{CH}_{1,46}\text{N}_{0,02}\text{O}_{0,91}$

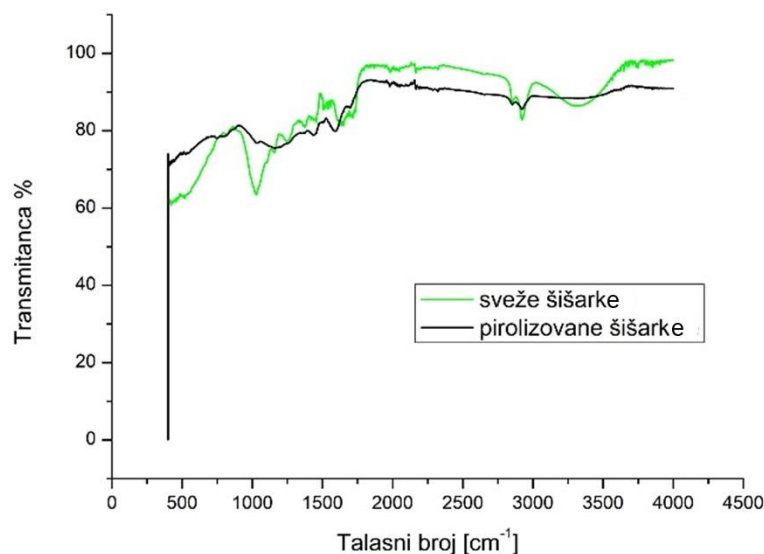
4.2.2 Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom

Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom korišćena je za opisivanje promjena u hemijskoj strukturi pirolizovanih uzoraka. Infra-crveni spektri svježih iglica i šišarki se ne razlikuju značajno, međutim, uočljiva je razlika između svježih i pirolizovanih uzoraka (slike 43. i 44.).

Široka traka na 3300 cm^{-1} , na slikama 43. i 44., predstavlja gubitak -OH grupa koje potiču od vode [76]. Takođe, gubi se intenzivna traka na 1730 cm^{-1} koja predstavlja karbonilne C=O grupe. Trake u oblasti $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ukazuju na: C-H deformacije ili C-O ili C-C istežajuće vibracije, koje se odnose na ugljene hidrate [77]. Intenzitet ostalih identifikovanih traka u infracrvenom spektru se smanjuje i kako se radi o prirodnom materijalu mogu se pripisati spektru aromatičnih ulja [78].



Slika 43. FTIR spektar svježih i pirolizovanih iglica (400 °C) atlaskog kedra
(lat. *Cedrus atlantica*)

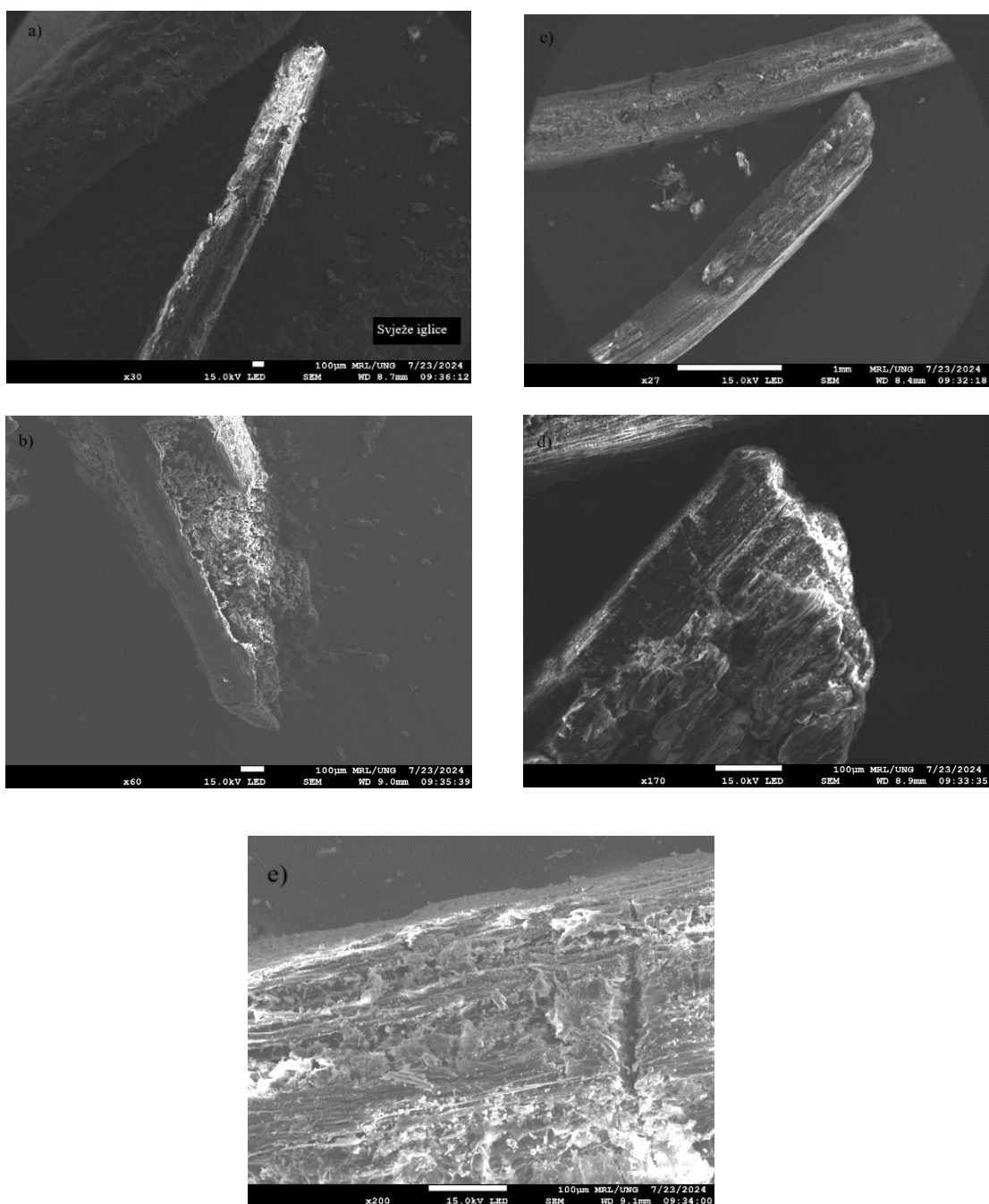


Slika 44. FTIR spektar svježih i pirolizovanih šišarki (400 °C) atlaskog kedra
(lat. *Cedrus atlantica*)

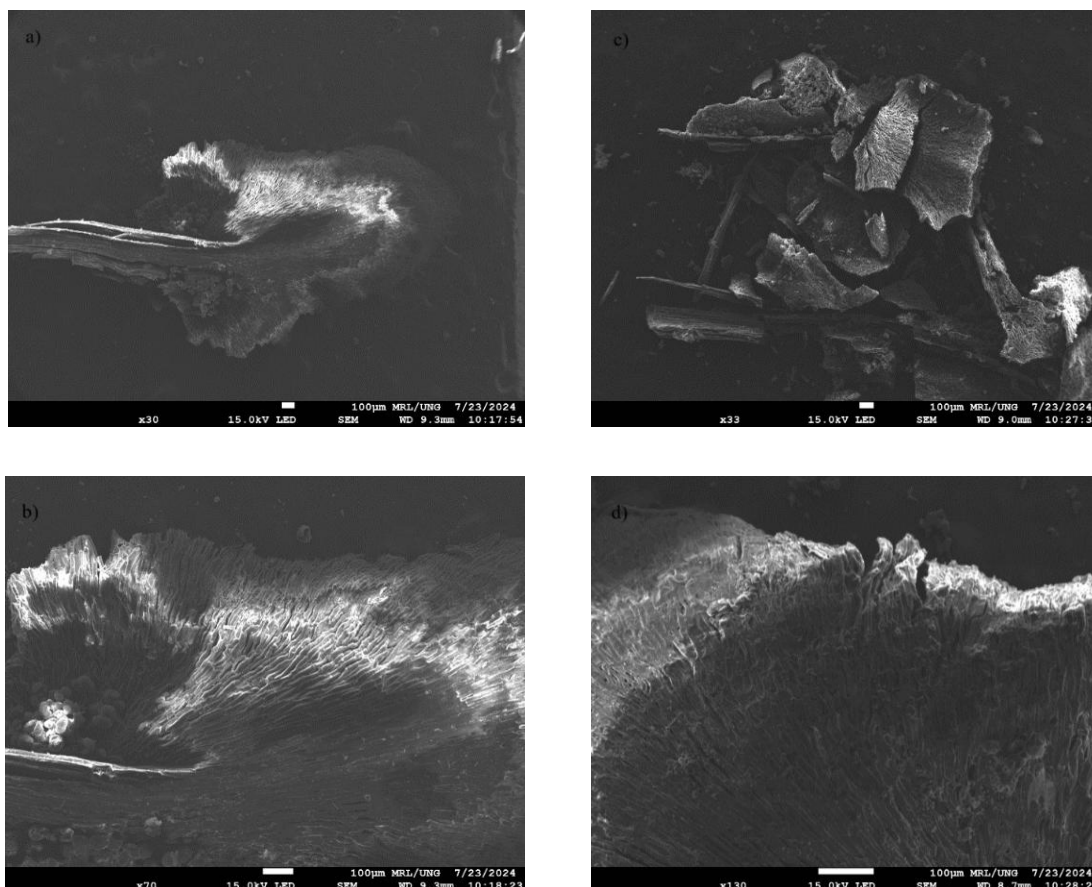
4.2.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Analizom uzoraka skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) prije i nakon pirolize na temperaturi od 400 °C, iglica (slika 45.) i šišarki (slika 46.) nisu uočene vidljive razlike u morfologiji. Unutrašnja struktura iglica i šišarki ostala je nepromijenjena.

SEM mikrografije iglica oslikavaju suđerastu unutrašnjost (slika 45b.) i glatku segmentiranu površinu iglica sa prisutnim pukotinama i sitnim ljuspicama (slika 45e.). Struktura šišarki je pretežno vlaknasta sa prisutnim sferišnim strukturama u maloj količini (slika 46b.). Nakon pirolize, uočeno je skraćivanje vlakana i neznatno većih pora između vlakana, ali je generalno morfologija i kod iglica i kod šišarki održana i neznatno promijenjena.



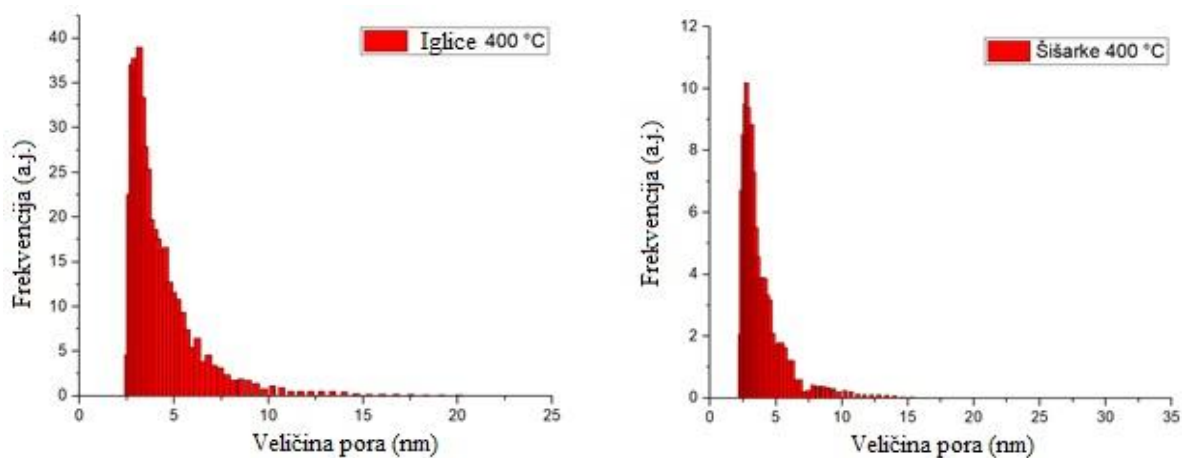
Slika 45. SEM analiza iglica prije (a,b) i nakon pirolize 400 °C (c,d,e)



Slika 46. SEM analiza šišarki prije (a,b) i nakon pirolize 400 °C (c,d)

4.2.4 BET analiza

Specifična površina pora, kao i raspodjela veličina pora uzoraka pirolizovanih iglica i šišarki utvrđena je BET (Brunauer-Emmett-Teller) analizom. Površine uzoraka pirolizovanih iglica i šišarki karakterišu uglavnom mezopore, ali sadrže i neke mikropore. Na slici 47. je prikazana raspodjela veličina pora za ispitivane uzorke. U odnosu na šišarke čija je površina pora iznosila $41,4 \text{ m}^2/\text{g}$, iglice su imale četiri puta veću površinu pora i to $185 \text{ m}^2/\text{g}$.



Slika 47. Raspodjela veličina pora uzoraka iglica i šišarki nakon pirolize 400 °C

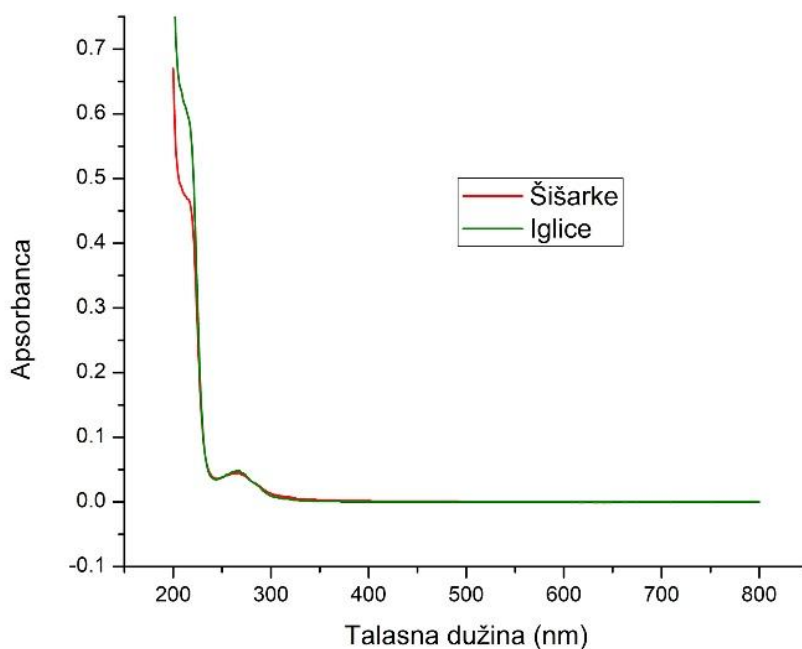
4.3 Odstranjivanje sirove nafte iz morske vode pomoću dobijenih ugljeničnih materijala

U cilju procjene efikasnosti dobijenih ugljeničnih materijala za odstranjivanje nafte iz morske vode, analizirani su uzorci prije i nakon dodavanja pirolizovanih borovih iglica i šišarki. Analiza je sprovedena upotrebom UV-VIS spektrometra i gasnog hromatograma kako bi se utvrdili ostaci dugačkih ugljovodoničnih lanaca koji su sastavni dio sirove nafte.

Na samom početku analize UV-VIS spektrometrom analizirana je morska voda, te morska voda (20 ml) u koju je dodato 5 μ l sirove nafte, a potom su dodate različite količine pirolizovanih iglica i šišarki. Napravljena je serija od 2 uzorka sa pirolizovanim iglicama od 50 mg i 100 mg (I50 i I100), kao i 4 uzorka sa pirolizovanim šišarkama 20 mg, 30 mg, 40 mg i 50 mg (Š20, Š30, Š40 i Š50). Tokom izvođenja eksperimenta uvidjelo se da se nakon apsorpcije sirove nafte pomoću šišarki sa površine vode mogu znatno lakše pokupiti iskorišćene šišarke nego iglice. Razlog je

najvjerojatnije u morfologiji i rastresitosti pirolizovanih uzoraka. Šišarke su se međusobno slijepljivale i lako su se lijepile za metalnu kašičicu kojom smo vršili sakupljanje. Iglice su se međusobno slijepljivale ali se nisu slijepljene držale i otpadale su sa metalne kašičice prilikom vađenja.

Prvi zaključak je bio da je sa šišarkama praktičnije raditi. Upoređivanjem UV-VIS rezultata za Š50 i I50 (slika 48.), utvrđeno je da gotovo da nema razlike u apsorpciji između iglica i šišarki i da oba uzorka podjednako dobro apsorbuju. Pretpostavljeno je da bi i korišćenjem istih količina iglica, rezultati apsorpcije bili slični kao sa šišarkama, tako da je odlučeno da se zbog ograničene količine pirolizovanih materijala, ispituju I50 i I100 (50 mg i dvostruko više odnosno 100 mg).

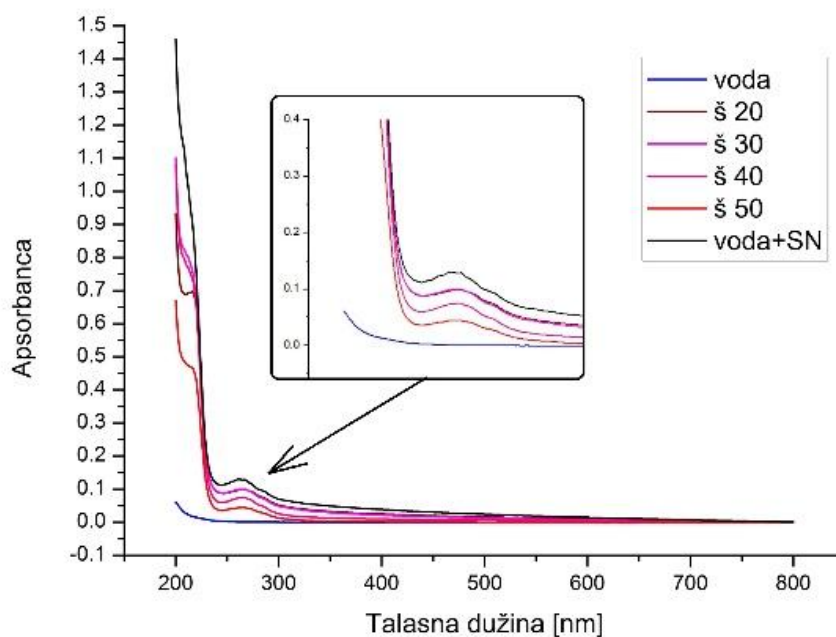


Slika 48. Analiza apsorpcije između šišarki (Š50) i iglica (I50) UV-VIS spektrometrom

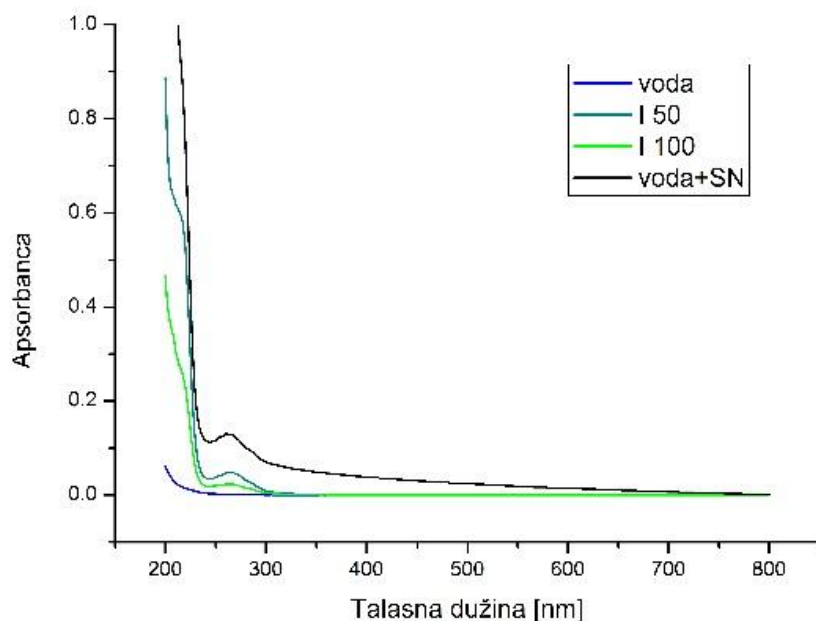
Upoređivanjem sa uzorkom vode bez dodatka nafte (plava kriva na slici 50.), uzorak I100 pokazuje jako nizak intenzitet maksimuma na 265 nm što znači da je onečišćenje vode jako nisko, gotovo zanemarljivo. Može se zaključiti da bi ova količina od 100 mg bila dovoljna za apsorpciju ispitivane količine sirove nafte i u slučaju iglica i analogno, u slučaju šišarki.

Na UV-VIS spektrima se vidi maksimum na 265 nm koji je najjačeg intenziteta za uzorak voda+sirova nafta i jasno se vidi smanjenje intenziteta ovog maksimuma kako se povećava količina dodatog apsorbenta. Za uzorak Š20 i Š30 razlika u intenzitetu maksimuma nije jasno izražena pa je radi bolje vidljivosti ovaj rezultat prikazan na uvećanoj slici, međutim vidljivo je da je došlo do početne promjene, odnosno do početka apsorpcije.

Na osnovu dobijenih rezultata zaključujemo da je efikasnost apsorpcije pirolizovanih iglica i šišarki ista (slike 49. i 50.), odnosno da se razlike pojavljuju tek od 30 mg uzorka pa na više.



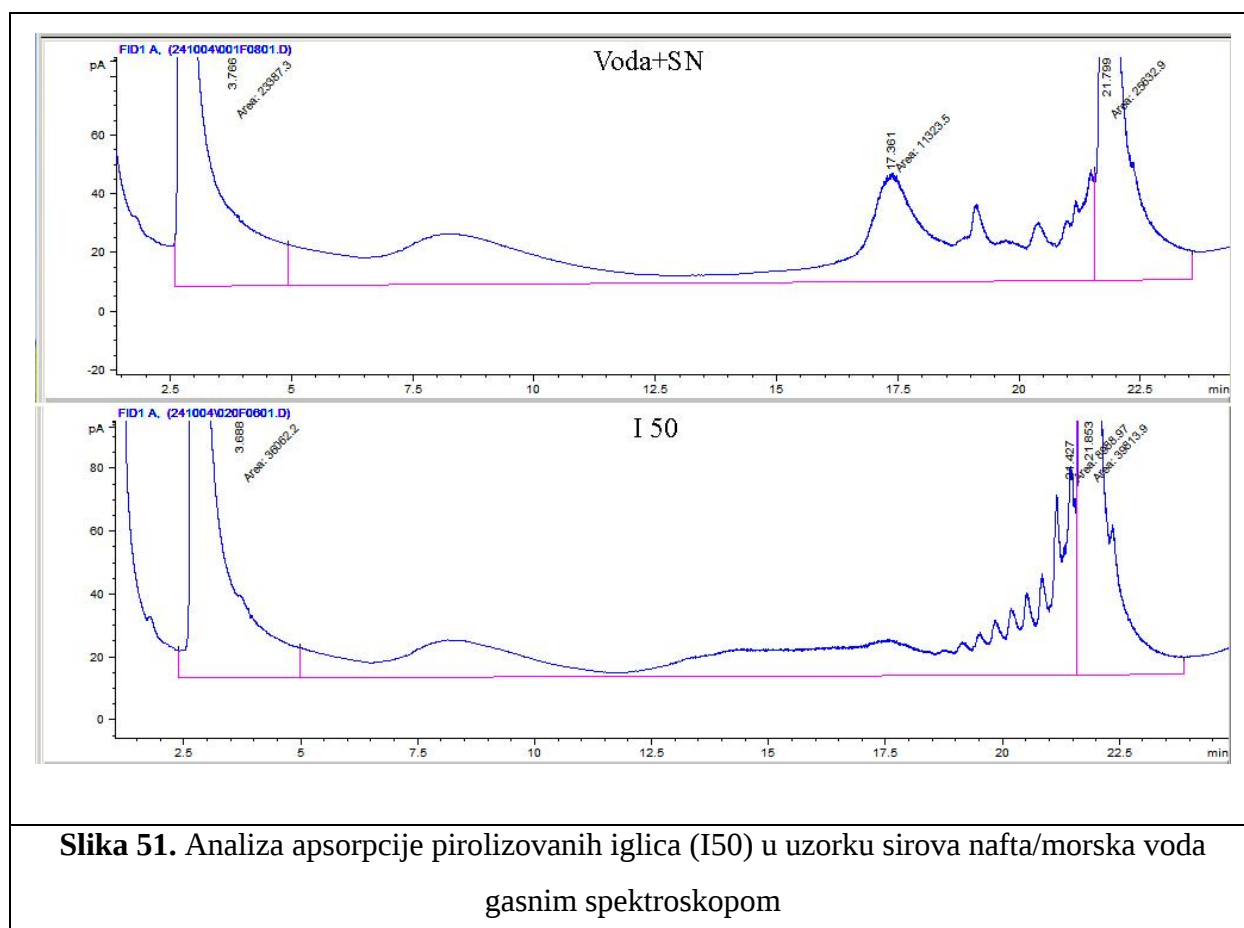
Slika 49. Analiza uspešnosti apsorpcije sirove nafte u morskoj vodi pirolizovanim šišarkama UV-VIS spektrometrom



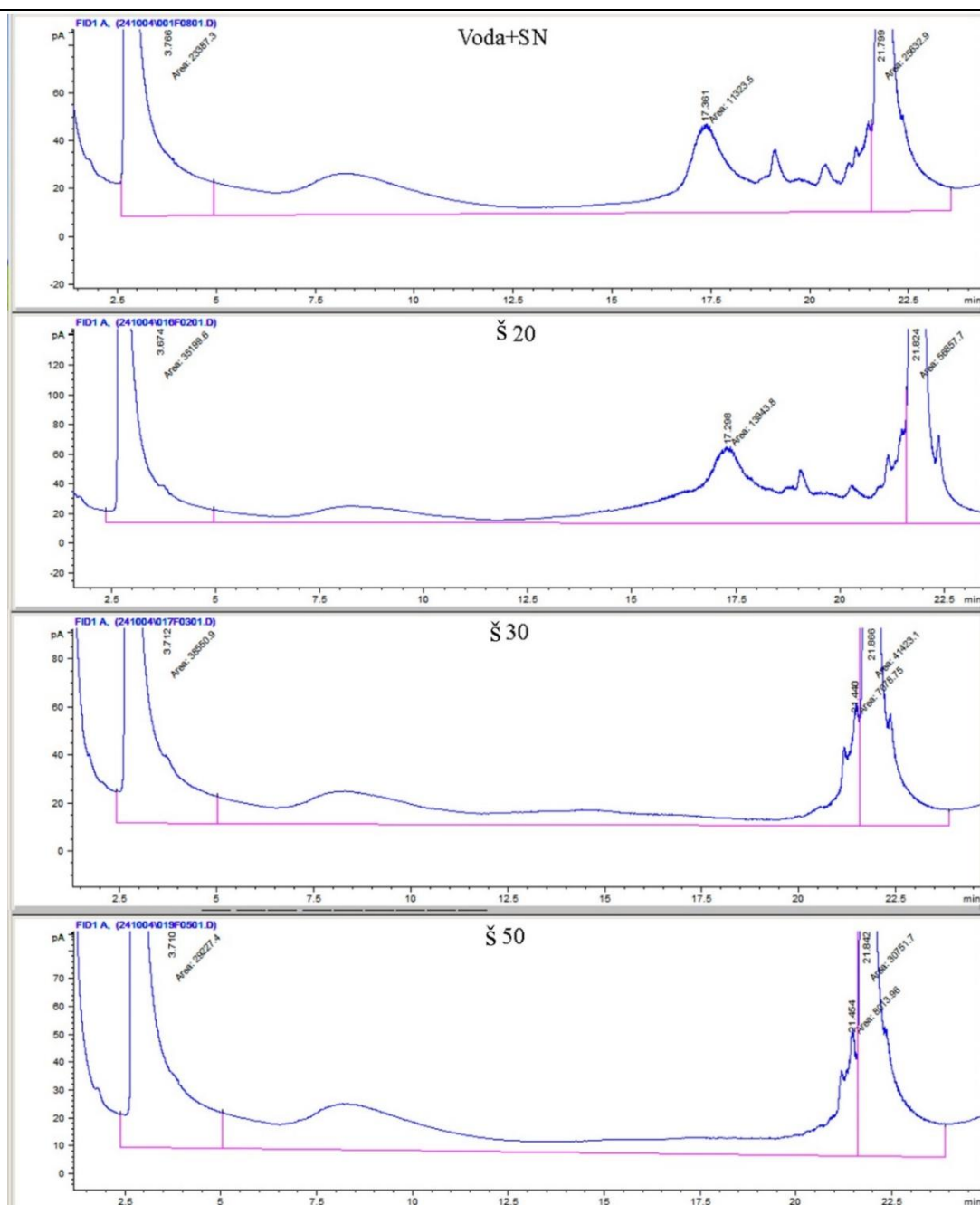
Slika 50. Analiza uspješnosti apsorpcije sirove nafte u morskoj vodi pirolizovanim iglicama UV-VIS spektrometrom

Ispitivanje apsorpcije sirove nafte iz morske vode pirolizovanim iglicama i šišarkama analizirano je i gasnom hromatografijom. Ispitivanje apsorpcije pomoću pirolizovanih iglica urađeno je na uzorku koji je sadržao 50 mg apsorbera (slika 51.), a za šišarke ispitivani su pirolizovani uzorci mase 20 mg, 30 mg i 50 mg (slika 52.). Oblast interesa za praćenje nalazi se u intervalu od 15 do 21 minut retencionog vremena. Maksimumi koji se javljaju su na 17,3, 18,5 i 19, kao i na 20,5 i 21 minut i oni potiču od lanaca C17 do C21. Intenziteti ovih maksimuma i površine ispod njih su najveće u uzorku bez apsorbera, odnosno u uzorku u kome je dodata sirova nafta u morskoj vodi. Sa povećanjem koncentracije apsorbera, uočljiv je pad i na kraju potpuni nestanak ovih maksimuma. Ova metoda je takođe potvrdila da je apsorpcija sa dodatih 20 mg i 30 mg pirolizovanih šišarki imala isti efekat.

Analiza je ukazala da su pirolizovane šišarke pogodnije kao apsorbenti za uklanjanje nafte iz morske vode, zbog pojavljivanja novih maksimuma kod upotrebe pirolizovanih iglica za koje se sumnja da potiču od organskih jedinjenja.



Slika 51. Analiza apsorpcije pirolizovanih iglica (I50) u uzorku sirova nafta/morska voda gasnim spektroskopom



Slika 52. Analiza apsorpcije pirolizovanih šišarki (Š20, Š30 i Š50) u uzorku sirova nafta/morska voda gasnim spektroskopom

5. ZAKLJUČAK

Istraživanje uklanjanja nafte iz morske vode primjenom biomase koja potiče od iglica i šišarki atlaskog kedra sprovedeno je po prvi put u Crnoj Gori i u saradnji sa naučnicima iz Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerziteta u Beogradu. Osnovni cilj istraživanja opisanih u okviru ovog master rada jeste da se utvrdi da je u jednostepenom postupku, nisko-temperaturnom pirolizom iglica i šišarki atlaskog kedra (lat. *Cedrus atlantica*), u inertnoj atmosferi i na temperaturi od samo 400 °C, moguće sintetisati materijale sa visokim sadržajem ugljenika. Ovom postupku nije prethodio nikakav proces prečišćavanja uzoraka, osim prirodnog sušenja kakvo se može dešavati u prirodi, a nije vršeno ni naknadno prečišćavanje niti bilo kakva modifikacija uzoraka što ovaj proces čini ekonomičnim, industrijski pogodnim i potpuno ekološkim.

Rendgeno-strukturna analiza je potvrdila visok sadržaj amorfnog ugljenika u oba uzorka. Usled veće čvrstoće i kompaktnije strukture, kod pirolizovanih iglica, pored maksimuma koji potiču od ugljenika, uočeni su i maksimumi koji na difraktogramu ukazuju da je i dalje u određenoj mjeri prisutna i kristalna struktura konstituenata iglica.

FTIR–ATR metodom je potvrđeno prisustvo površinski aktivnih ugljeničnih grupa kod oba uzorka, kao i potpuni gubitak vode i drugih isparljivih komponenti.

UV-VIS metoda je korišćena za analizu vode nakon apsorpcije sirove nafte i pokazano je da je efikasnost apsorpcije pirolizovanih iglica i šišarki ista, odnosno da se razlike pojavljuju tek za uzorke mase od 30 mg i više.

Gasna hromatografija je uzeta kao još jedna analiza za ispitivanje apsorpcije nafte iz morske vode. Analiza je pokazala da su pirolizovane šišarke efikasniji apsorbenti za uklanjanje nafte iz morske vode, dok se kod pirolizovanih iglica uočavaju novi maksimumi, za koje se pretpostavlja da potiču od prisutnih organskih jedinjenja.

Pirolizovana biomasa atlaskog kedra pokazala se kao dobar apsorvent za uklanjanje sirove nafte iz morske vode. Istraživanje svakako treba dalje nastaviti u cilju utvrđivanja mogućnosti primjene dobijenih materijala u realnim uslovima zagađenja morske vode naftom.

6. LITERATURA

- [1] Casau M, Dias MF, Matias JCO, Nunes LJR. Residual Biomass: A Comprehensive Review on the Importance, Uses and Potential in a Circular Bioeconomy Approach. *Resources*. 2022;11(35):1-16. <https://doi.org/10.3390/resources11040035>
- [2] Ouyang D, Lei X, Zheng H. Recent Advances in Biomass-Based Materials for Oil Spill Cleanup. *Nanomaterials* 2023, 13, 620. <https://doi.org/10.3390/nano13030620>
- [3] Vieira Y, dos Santos JMN, Georgin J, Oliveira MLS, Pinto D, Dotto GL. An overview of forest residues as promising low-cost adsorbents. *Gondwana Research*. 2022; 110:393-420. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2021.06.018>
- [4] Alvarez-Torrellas S, Munoz M, Zazo JA, Casas JA, Garcia J. Synthesis of high surface area carbon adsorbents prepared from pine sawdust- *Onopordum acanthium* L. for nonsteroidal anti-inflammatory drugs adsorption. *J Environ Manag*. 2016; 183:1000-1009. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.077>
- [5] Pandey D, Daverey A, Dutta K, Yata VK, Arunachalam K. Valorization of waste pine needle biomass into biosorbents for the removal of methylene blue dye from water: Kinetics, equilibrium and thermodynamics study. *Environmental Technology & Innovation*. 2022;25:102200. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102200>
- [6] Nwadike EC, Aniebonam EE, Jude OU. Effect of crude oil pollution on soil and aquatic bacteria and fungi. *J Environ Biol Sci*. 2020;8(2):176-184. [http://dx.doi.org/10.18006/2020.8\(2\).176.184](http://dx.doi.org/10.18006/2020.8(2).176.184)
- [7] Dong Y, et al. Chronic oiling in global oceans. *Science*. 2022;376(6597):1300-1304. <https://doi.org/10.1126/science.abm5940>
- [8] Chezian A, Mukesh M, Sureshkumar P. A review on marine oil pollution and cleanup strategies. *J Exp Zool India*. 2024;27(1):77-86. <https://doi.org/10.51470/jez.2024.27.1.77>

- [9] Dawodu FA, Abonyi CJ, Akpomie KG. Feldspar-banana peel composite adsorbent for efficient crude oil removal from solution. *Appl Water Sci.* 2021;11(3):1-9. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01335-8>
- [10] Saka C, Şahin Ö, Küçük M. Applications on agricultural and forest waste adsorbents for the removal of lead (II) from contaminated waters. *Int J Environ Sci Technol.* 2012;9(4):379-394. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0041-y>
- [11] Sharma AK, Ghodke PK, Goyal N, Bobde P, Kwon EE, Lin K-YA, Chen W-H. A critical review on biochar production from pine wastes, upgradation techniques, environmental sustainability, and challenges. *Bioresour Technol.* 2023;387:129632. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129632>
- [12] Tursi A. A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Res J.* 2019;22:962-979. <https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.3>.
- [13] Ong HC, Yu KL, Chen W-H, Pillejera MK, Bi X, Tran K-Q, Pétrissansi A, Pétrissansi M. Variation of lignocellulosic biomass structure from torrefaction: A critical review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2021;152:111698. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111698>
- [14] Sieradzka M, Kirczuk C, Kalemba-Rec I, Młonka-Mędrala A, Magdziarz A. Pyrolysis of biomass wastes into carbon materials. *Energies.* 2022;15(5):1941. doi:10.3390/en15051941.
- [15] Bach QV. Wet Torrefaction of Biomass – Production and Conversion of Hydrochar [doctoral thesis]. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology; 2015. ISBN 978-82-326-0711-2
- [16] Zabed H, Sahu JN, Boyce AN, Faruq G. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2016;66:751-774. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.038>

- [17] Tumuluru JS, Sokhansanj S, Hess JR, Wright CT, Boardman RD. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Industrial Biotechnology*. 2011;7(5):384-401. <https://doi.org/10.1089/IND.2011.0014>.
- [18] Abereton P, Ordinioha B, Mensah-Attipoe J, Toyinbo O. Crude oil spills and respiratory health of clean-up workers: A systematic review of literature. *Atmosphere*. 2023;14(3):494. <https://doi.org/10.3390/atmos14030494>
- [19] Adofo YK, Nyankson E, Agyei-Tuffour B. Dispersants as an oil spill clean-up technique in the marine environment: A review. *Heliyon*. 2022;8(8):e10153. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10153>
- [20] Shishkova I, Stratiev D, Kolev IV, Nenov S, Nedanovski D, Atanassov K, et al. Challenges in petroleum characterization—A review. *Energies*. 2022;15(20):7765. <https://doi.org/10.3390/en15207765>
- [21] U.S. Energy Information Administration (EIA). Global oil inventories decline in 2023 for the first time in two years. *Today in Energy*. 2023 [citirano 2024 Nov 22]. <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=62407>
- [22] U.S. Energy Information Administration (EIA). U.S. crude oil production surpassed 12 million barrels per day in 2022. *Today in Energy*. 2023 [citirano 2024 Nov 22]. <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=55299>.
- [23] Energy Institute. Statistical review of world energy 2023. 72nd ed. Energy Institute; 2023.
- [24] Al-Jammal N, Juzsakova T. Review on the effectiveness of adsorbent materials in oil spills clean up. In: Proceedings of the 7th International Conference of ICEEE; 2016 Nov 17-19; Budapest, Hungary. 2017. p. 131. ISBN: 978-963-449-063-0
- [25] ITOPF Ltd. Fate of Marine Oil Spills. Technical Information Paper No. 2. 2011. London: ITOPF; Dostupno na: www.itopf.org.

- [26] Asif Z, Chen Z, An C, Dong J. Environmental impacts and challenges associated with oil spills on shorelines. *J Mar Sci Eng*. 2022;10(6):762. <https://doi.org/10.3390/jmse10060762>
- [27] Zanier G, Palma M, Petronio A, Roman F, Armenio V. Oil spill scenarios in the Kotor Bay: Results from high resolution numerical simulations. *J Mar Sci Eng*. 2019;7(2):54. <https://doi.org/10.3390/jmse7020054>
- [28] ITOPF Ltd. Effects of Oil Pollution on the Marine Environment. Technical Information Paper No. 13. London: ITOPF; 2011. Dostupno na: www.itopf.org.
- [29] Gatou M-A, Lagopati N, Tsoukleris D, Pavlatou EA. Commercial sponges as a novel technology for crude oil removal from seawater and industrial wastewater: A review. *BJSTR*. 2020;25(4):004251. <https://doi.org/10.26717/BJSTR.2020.25.004251>
- [30] Singh AK. Oil/water separation using waste-derived functional materials with special wetting behavior. *Resources*. 2022;11(10):83. <https://doi.org/10.3390/resources11100083>.
- [31] Mahmoud MA, Tayeb AM, Daher AM, Bakather OY, Hassan M, Eldoma MA, et al. Adsorption study of oil spill cleanup from seawater using natural sorbent. *Chem Data Collections*. 2022;41:100896. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100896>
- [32] Chen D, Chen X, Sun J, Zheng Z, Fu K. Pyrolysis polygeneration of pine nut shell: Quality of pyrolysis products and study on the preparation of activated carbon from biochar. *Bioresource Technology*. 2016;216:629-636. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.107>
- [33] Deepwater Horizon Natural Resource Damage Assessment Trustees. *Deepwater Horizon oil spill: Final Programmatic Damage Assessment and Restoration Plan and Final Programmatic Environmental Impact Statement*. National Oceanic and Atmospheric Administration; 2016.

- [34] Liu Z, Callies U. Implications of using chemical dispersants to combat oil spills in the German Bight – Depiction by means of a Bayesian network. *Environmental Pollution*. 2019;248:609-620. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.063>
- [35] Sundaravadivelu D, Suidan MT, Venosa AD, Rosales PI. Characterization of solidifiers used for oil spill remediation. *Chemosphere*. 2016;144:1490-1497. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.030>
- [36] Ogunbiyi O, Al-Rewaily R, Saththasivam J, Lawler J, Liu Z. Oil spill management to prevent desalination plant shutdown from the perspectives of offshore cleanup, seawater intake and onshore pretreatment. *Desalination*. 2023;564:116780. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116780>
- [37] Tedesco P, Balzano S, Coppola D, Palma Esposito F, de Pascale D, Denaro R. Bioremediation for the recovery of oil polluted marine environment, opportunities and challenges approaching the Blue Growth. *Marine Pollution Bulletin*. 2024;200:116157. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116157>
- [38] Fingas M. Visual appearance of oil on the sea. *J Mar Sci Eng*. 2021;9(1):97. <https://doi.org/10.3390/jmse9010097>
- [39] Zhang B, Matchinski EJ, Chen B, Ye X, Jing L, Lee K. Marine oil spills—oil pollution, sources and effects. In: *World Seas: An Environmental Evaluation (Second Edition), Volume III: Ecological Issues and Environmental Impacts*. 2019. p. 391-406. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805052-1.00024-3>
- [40] Rotar OV, Iskrizhitskaya DV, Iskrizhitsky AA, Oreshina AA. Cleanup of water surface from oil spills using natural sorbent materials. *Procedia Chemistry*. 2014;10:145-150. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.10.025>
- [41] Anisuddin S, Al Hashar N, Tahseen S. Prevention of oil spill pollution in seawater using locally available materials. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2005;30(2B):143.

- [42] Maroušek J, Minofar B, Maroušková A, Strunecký O, Gavurová B. Environmental and economic advantages of production and application of digestate biochar. *Environmental Technology & Innovation*. 2023;30:103109. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103109>
- [43] Enaime G, Baçaoui A, Yaacoubi A, Lübken M. Biochar for wastewater treatment—Conversion technologies and applications. *Appl Sci*. 2020;10(10):3492. <https://doi.org/10.3390/app10103492>
- [44] Marinković S, Laušević Z, Polovina M. Savremeni karbonski materijali. Beograd: Institut za nuklearne nauke Vinča; 1999
- [45] Ni M, Zhou L, Liu Y, Ni R. Advances in the synthesis and applications of porous carbon materials. *Front Chem*. 2023;11:1205280. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1205280>
- [46] Sabzehmeidani MM, Mahnaee S, Ghaedi M, Heidari H, Roy VAL. Carbon based materials: A review of adsorbents for inorganic and organic compounds. *Materials Advances*. 2021;2(2) 598. <https://doi.org/10.1039/d0ma00087f>
- [47] Speranza G. The role of functionalization in the applications of carbon materials: An overview. *C*. 2019;5(4):84. <https://doi.org/10.3390/c5040084>
- [48] Dicks AL. The role of carbon in fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;156(2):128-141. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.054>
- [49] Moosa A. *Carbon Nanotubes: Synthesis and Applications*. Technical College, Baghdad-Iraq; 2012. Dostupno na: <https://www.researchgate.net/publication/350022473>.
- [50] Reynel-Ávila HE, Camacho-Aguilar KI, Bonilla-Petriciolet A, et al. Engineered magnetic carbon-based adsorbents for the removal of water priority pollutants: An overview. *Adsorption Science & Technology*. 2021;2021:9917444. <https://doi.org/10.1155/2021/9917444>

- [51] Karthik PS, Himaja AL, Singh SP. Carbon-allotropes: Synthesis methods, applications and future perspectives. *Carbon Letters*. 2014;15(4):219-237. <https://doi.org/10.5714/CL.2014.15.4.219>
- [52] Kambo HS, Dutta A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015;45:359-378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>
- [53] Kim KH, Kim JY, Cho TS, Choi JW. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology*. 2012;118:158-162. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.094>
- [54] Chen X, Bi H, Yue R, Chen Z, An C. Effects of oil characteristics on the performance of shoreline response operations: A review. *Front Environ Sci*. 2022;10:1033909. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.1033909>
- [55] Omvesh, Jindal M, Thallada B, Palla VC. Pyrolysis of pine needles: Parameter optimization using response surface methodology. *Bioresource Technology Reports*. 2023;22:101407. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101407>
- [56] Li G, Du R, Cao Z, Li C, Xue J, Ma X, Wang S. Research progress in graphene-based adsorbents for wastewater treatment: Preparation, adsorption properties and mechanisms for inorganic and organic pollutants. *C*. 2024;10(3):78. <https://doi.org/10.3390/c10030078>
- [57] Ren X, Chen C, Nagatsu M, Wang X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2011;170(2-3):395-410. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.045>
- [58] Alguacil FJ, Cerpa A, Lado I, López FA. Technologies for the 21st century: Carbon nanotubes as adsorbents of metals. *Rev. Metal*. 2014;50(3):e025. <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.025>

- [59] Kumar M, Xiong X, Wan Z, Sun Y, Tsang DCW, Gupta J, et al. Ball milling as a mechanochemical technology for fabrication of novel biochar nanomaterials. *Bioresource Technology*. 2020;312:123613. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123613>
- [60] Choudhary V, Patel M, Pittman CU Jr, Mohan D. ACS Omega. 2020;5(27):16366-16378. <https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c00216>
- [61] Naghipour D, Amouei A, Ghasemi KT, Taghavi K. Removal of cefixime from aqueous solutions by the biosorbent prepared from pine cones: Kinetic and isotherm studies. *Desalination and Water Treatment*. 2020;201:219-227. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26133>
- [62] Zamparas M, Tzivras D, Dracopoulos V, Ioannides T. Application of sorbents for oil spill cleanup focusing on natural-based modified materials: A review. *Molecules*. 2020;25(19):4522. <https://doi.org/10.3390/molecules25194522>
- [63] Klug HP, Alexander LE. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York: John Wiley & Sons; 1974. p. 618–708.
- [64] Smallman RE, Ngan AHW. *Modern Physical Metallurgy*. 8th ed. Kidlington, Oxford, UK: Butterworth-Heinemann; 2014. p. 168, 170–171
- [65] Yurdakal S, Garlisi C, Özcan L, Bellardita M, Palmisano G. (Photo)catalyst characterization techniques: Adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV–Vis, photoluminescence, and electrochemical characterizations. In: *Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*. 2019. p. 87-152. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00004-3>
- [66] Jović B. *Infracrvena spektroskopija*. Novi Sad: Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet; 2021 https://www.pmf.uns.ac.rs/studije/epublikacije/hemija/jovic_infracrvena_spektroskopija.pdf

- [67] Cvijović Z. *Struktura metalnih materijala*. Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet; 2020. p.64
- [68] Mentus S, Mioč U. *Odabrane metode fizičko-hemijske analize*. Beograd: Fakultet za fizičku hemiju; 1993.
- [69] Detsi E, De Jong E, Zinchenko A, Vuković Z, Vuković I, Punzhin S, et al. On the specific surface area of nanoporous materials. *Acta Materialia*. 2011;59(21):7488-7494. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.08.025>
- [70] McNair HM, Miller JM, Snow NH. *Basic Gas Chromatography*. 3rd ed. Hoboken, NJ: Wiley; 2019. 288 p.
- [71] Jokanović V. Instrumentalne metode: Ključ razumevanja nanomedicine i nanotehnologije. Beograd: Akademska misao; 2016. p. 540
- [72] Yan Y, Manickam S, Lester E, Wu T, Pang CH. Synthesis of graphene oxide and graphene quantum dots from miscanthus via ultrasound-assisted mechano-chemical cracking method. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021;73:105519. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105519>
- [73] Dehkhoda AM, Ellis N, Gyenge E. Electrosorption on activated biochar: Effect of thermo-chemical activation treatment on the electric double layer capacitance. *J Appl Electrochem*. 2014;44:141-157. <https://doi.org/10.1007/s10800-013-0616-4>
- [74] Singh V, Pant N, Sharma RK, Padalia D, Rawat PS, Goswami R, et al. Adsorption studies of Pb(II) and Cd(II) heavy metal ions from aqueous solutions using a magnetic biochar composite material. *Separations*. 2023;10(7):389. <https://doi.org/10.3390/separations10070389>

- [75] Varma AK, Mondal P. Pyrolysis of pine needles: Effects of process parameters on products yield and analysis of products. *J Therm Anal Calorim*. 2018;131:2057-2072. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6727-0>
- [76] Constantine IV M, Mooney S, Hibbert B, Marjo C, Bird M, Cohen T, et al. Using charcoal, ATR FTIR and chemometrics to model the intensity of pyrolysis: Exploratory steps towards characterising fire events. *Science of The Total Environment*. 2021;783:147052. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147052>
- [77] Ramamurthy N, Kannan S. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of a plant (*Calotropis gigantea* Linn) from an industrial village, Cuddalore Dt, Tamil Nadu, India. *Romanian J Biophys*. 2007;17(4):269–76.
- [78] Ahmad I, Fikri JAN, Arianti AE, Abdullah S, Mun'im A. The combination of ATR-FTIR and chemometrics for rapid analysis of essential oil from Myrtaceae plants – A review. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. 2022;12(6):030-042. <http://doi.org/10.7324/JAPS.2022.120604>