

Primljen / Received: 10.7.2017.

Ispravljen / Corrected: 7.2.2018.

Prihvaćen / Accepted: 23.2.2018.

Dostupno online / Available online: 10.5.2018.

Primjena nanotehnologije u pročišćavanju otpadnih voda

Autori:



Emir Zelić, mag. ing. aedif.
Hidrokon d.o.o., Croatia
emir.zekic@hidrokon.hr



Prof.dr.sc. **Živko Vuković**, dipl.ing.građ.
Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
vukovic@grad.hr



Doc.dr.sc. **Ivan Halkijević**, dipl.ing.građ.
Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
halkijevic@grad.hr

Pregledni rad

Emir Zekić, Živko Vuković, Ivan Halkijević

Primjena nanotehnologije u pročišćavanju otpadnih voda

Klasični postupci obrade (pročišćavanja) otpadnih voda uključuju različite fizikalne, kemijske i biološke postupke čija primjena može biti ograničena zbog velikih investicijskih troškova ili u nekim slučajevima slabe efikasnosti pročišćavanja. Zbog toga se kontinuirano istražuju novi načini obrade otpadnih voda koji bi poslužili kao nadopuna ili alternativa klasičnim postupcima. U radu je dan osvrt na razvoj nanotehnologije u pročišćavanju otpadnih voda, utjecaj nanomaterijala na zdravlje ljudi i okoliš te prikaz budućih trendova razvoja nanotehnologije.

Ključne riječi:

nanotehnologija, pročišćavanje otpadnih voda, nanomaterijali, nanočestice, nanofiltracija, nanoadsorbenti

Subject review

Emir Zekić, Živko Vuković, Ivan Halkijević

Application of nanotechnology in wastewater treatment

Conventional wastewater treatment methods include various physical, chemical and biological processes. The results of such treatment can be limited because of high investment cost or, in some cases, due to poor treatment efficiency. For that reason, new approaches are continuously being developed as a means of supplementing or replacing traditional water treatment methods. The paper provides an overview of development of nanotechnology over time in the sphere of wastewater treatment, and examines the influence of nanomaterials on human health and environment, while also providing a review of future development trends in nanotechnology.

Key words:

nanotechnology, wastewater treatment, nanomaterials, nanoparticles, nanofiltration, nanoadsorbents

Übersichtsarbeit

Emir Zekić, Živko Vuković, Ivan Halkijević

Anwendung der Nanotechnologie bei der Abwasserbehandlung

Die klassischen Verfahren der Behandlung (Reinigung) von Abwässern umfasst verschiedene physikalische, chemische und biologische Verfahren, deren Anwendung aufgrund der hohen Investitionskosten eingeschränkt sein kann oder in einigen Fällen von schwacher Effizienz bei der Reinigung. Deswegen werden kontinuierlich neue Verfahren der Abwasserbehandlung untersucht, die als Ergänzung oder Alternativen zu den klassischen Verfahren dienen würden. Die Abhandlung gibt einen Überblick über die Entwicklung der Nanotechnologie in der Abwasserbehandlung, den Einfluss des Nanomaterials auf die Gesundheit des Menschen und die Umwelt sowie eine Darstellung zukünftiger Entwicklungstrends in der Nanotechnologie.

Schlüsselwörter:

Nanotechnologie, Abwasserbehandlung, Nanomaterial, Nanopartikel, Nanofiltrierung, Nano-Adsorbens

1. Uvod

Prema nekim procjenama stručnjaka, do 2050. godine na Zemlji će biti gotovo 9 milijardi ljudi [1]. To će uzrokovati probleme sa zagađenjem vode i sve većom količinom otpada koji će se akumulirati u vodnim tijelima. Zbog sve veće potrošnje i nestašice pitke vode, otpadnu vodu je potrebno reciklirati, tj. pročistiti do te mjere da se ona opet može upotrijebiti u određene svrhe.

Klasični postupci obrade (pročišćavanja) otpadnih voda uključuju različite fizikalne, kemijske i biološke postupke čija primjena može biti ograničena zbog velikih investicijskih troškova ili u nekim slučajevima slabe učinkovitosti pročišćavanja (stroži propisi, novi spojevi u otpadnoj vodi, veće koncentracije teških metala itd.). Zbog toga se kontinuirano istražuju novi načini obrade otpadnih voda koji bi poslužili kao nadopuna ili alternativa klasičnim postupcima. Jedna od tih metoda je i nanotehnologija [1].

Sadašnja istraživanja u području nanotehnologije nude mogućnost razvoja tehnološki isplative alternative pročišćavanja otpadnih voda. Spomenuta tehnologija zasniva se na primjeni i korištenju materije na nanometarskoj skali, kako bi se na toj (atomske) razini izgradile nove strukture, komponente i materijali. Cijela teorija zapravo polazi od činjenice da su svojstva materijala na nanorazini potpuno drugačija od onih na makrorazini. Zbog svojih svojstava, razvoj nanotehnologija je u posljednjih desetak godina vrlo značajan [2, 3].

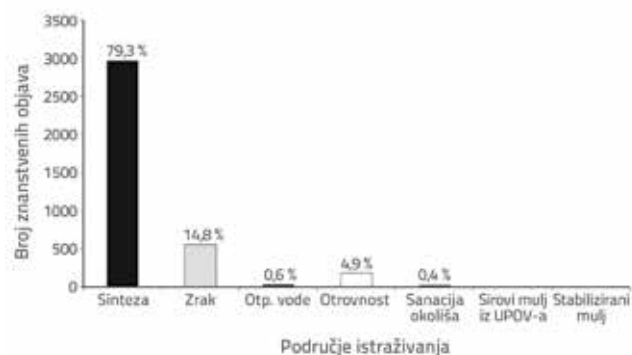
U istraživanjima nanotehnologije zasad prednjače Sjedinjene Američke Države u sklopu agencija US Environmental Protection Agency (US EPA) i National Nanotechnology Initiative (NNI). SAD su unutar svojih granica definirale ukupno 294.000 kontaminiranih prirodnih lokacija kojima je potreban neki oblik sanacije i zaštite okoliša. Riječ je o velikim i složenim područjima i za sanaciju većine njih bit će potrebna suradnja mnogih sudionika, kao i razvoj i implementacija novih postupaka pročišćavanja. Među njima glavnu bi ulogu mogli imati upravo nanotehnološki postupci. Sada se u sklopu pilot-projekata ispituju različiti oblici primjene nanotehnologije za pročišćavanje otpadnih voda. Jedna od njih, nanočestice nulvalentnog željeza (eng. "nanosized zero valent iron") već je dostigla komercijalnu razinu i praktičnu primjenu u pročišćavanju [4].

Osim SAD-a i druge zemlje uvelike ulažu u istraživanja nanotehnologije. Među njima je i Japan koji preko svojeg istraživačkog programa (Japan Science and Technology Agency's Core Research for Evaluation Science and Technology – JST's CREST) investira u slične projekte. Južnoafrička Republika je razvila svoju nacionalnu strategiju za nanotehnologiju 2006. godine, uključujući inovacijske centre s fokusom na pročišćavanje vode (vrijedna pažnje su svakako istraživanja o nanomembranama za filtraciju otpadne vode). Od ostalih zemalja u tu se grupu još ubrajaju Brazil, Saudijska Arabija, Indija, Kina i još neke zemlje u razvoju [2]. Svima je cilj razviti ekonomski prihvatljive metode pročišćavanja voda kako bi si kroz dugi period osigurali sanitarno ispravne uvjete za život.

Ipak, unatoč sve brojnijim istraživanjima, većina nanotehnoloških

postupaka još nije dosegla praktičnu primjenu. Glavni je razlog to što nisu istražena negativna svojstva i utjecaji na živa bića i okoliš. Naime, zasad je samo jedna tehnologija (nanočestice nulvalentnog željeza) dosegla komercijalnu upotrebu, a ostale se još istražuju. Istraživanja su uglavnom znanstvenog karaktera i potrebno je još vremena da bi se istražilo kako pojedine tehnologije mogu biti primijenjene, na kojim vrstama onečišćenja mogu biti upotrijebljene i općenito jesu li pogodne za praktičnu primjenu.

Kada govorimo o istraživanju svojstava nanočestica i njihovog djelovanja u odnosu na područje istraživanja, najveći broj radova vezan je za istraživanje same strukture nanočestice, tj. sinteze atoma i molekula unutar nanostrukture, slika 1. Ipak, zadnjih godina raste broj publikacija na temu njihove toksičnosti, odnosno utjecaja na život i okoliš.



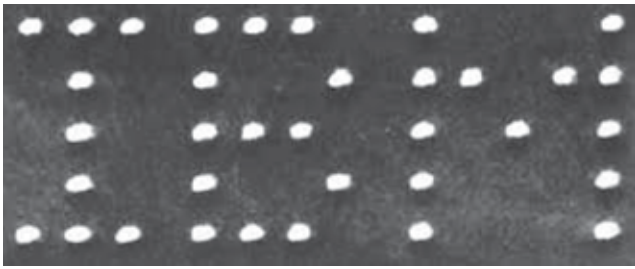
Slika 1. Broj objavljenih znanstvenih radova u odnosu na područje istraživanja, prema [5]

Literaturni izvori upućuju na glavne vrste primjene nanotehnologije [2]:

- novi materijali za membransku filtraciju (nanofiltracija),
- nanomaterijali za katalizu i fotokatalizu,
- nanomaterijali za dezinfekciju vode,
- nanomaterijali za adsorpciju onečišćenja,
- nanočestice nulvalentnog željeza.

Pojam nanotehnologije prvi put se spominje krajem 19. stoljeća (1867. godine) kada James Clerk Maxwell iznosi svoja prva opažanja o toj tehnologiji i mogućnostima manipulacije pojedinačnih molekula [6]. Već početkom 20. stoljeća, razvojem ultramikroskopa, mogle su se prvi put promatrati i istraživati nanostrukture veličine od 10 nm (Zsigmondy 1914.). Godine 1959. Richard Feynman predstavlja svijetu svoju revolucionarnu teoriju tog vremena i u svojem djelu "Mного prostora na dnu" (eng. *There's Plenty of Room at the Bottom*) predviđa različite praktične mogućnosti primjene nanotehnologije [6]. Ipak, njegove vizije su bile izvedive tek u 1980-im, točnije 1981. godine kada su stručnjaci iz IBM-a razvili prvi "atomske" mikroskop (eng. *scanning tunneling microscope – STM*), koji je omogućio ne samo promatranje pojedinih atoma i molekula nego i njihovu manipulaciju i izgradnju različitih nanostrukture [6]. Prvu takvu (umjetnu) konfiguraciju atoma napravili su upravo IBM-ovi

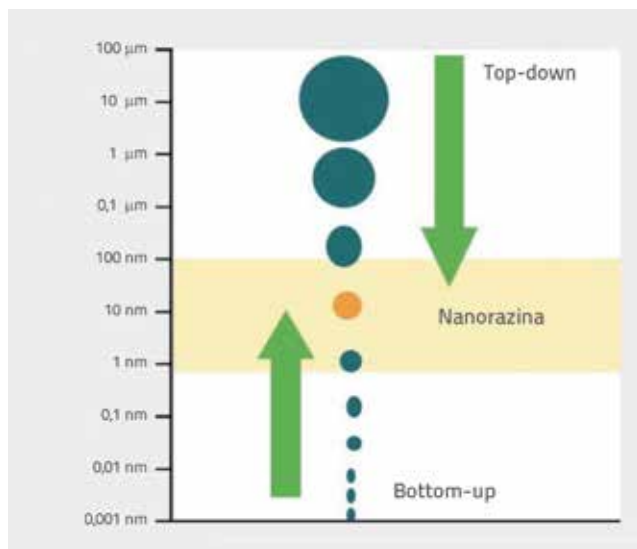
znanstvenici. Koristeći se atomima ksenona (ukupno njih 35), uspjeli su oblikovati slova "IBM", slika 2.



Slika 2. "IBM" konfiguriran od 35 atoma ksenona, [7]

Zanimljivo je da, unatoč velikom interesu za tu tehnologiju, ona još uvijek nije precizno definirana. Općenito je prihvaćeno mišljenje da nanotehnologija podrazumijeva upravljanje s onim materijalima i česticama čija je najmanje jedna dimenzija u rasponu 1-100 nm [4, 8]. Takvi materijali i čestice nazivaju se nanomaterijali ili nanočestice. Međutim, navedena definicija je nepotpuna. Američki NNI (National Nanotechnology Initiative), uz spomenuti uvjet o veličini, definirao je dodatna dva uvjeta koja podrazumijevaju da:

- materijali koji se ubrajaju u nanomaterijale posjeduju jedinstvene fizikalne, kemijske i/ili biološke karakteristike, različite od njima ekvivalentnih struktura na makrorazini
- nanomaterijali se moraju moći konfigurirati i kontrolirati na atomskoj (nano) razini [4].



Slika 3. "Bottom-up" i "Top-down" pristup sinteze nanomaterijala, [9]

Kad je riječ o sintezi, odnosno strukturiranju nanomaterijala, postoje dva glavna pristupa njihove izgradnje [2]:

- "bottom-up" pristup - nanomaterijali i nanostrukture se izrađuju od pojedinih atoma i molekula, povezanih kemijskim vezama, tako tvoreći nešto veće i složenije nanostrukture;
- "top-down" pristup - nanostrukture su izrađene od većih cjelina, bez kontrole konfiguracije na atomskoj (nano) razini.

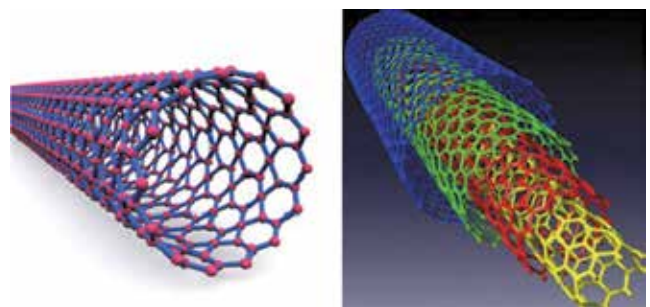
Tehnike sinteze uključuju razne fizikalne metode usitnjavanja, lasersko zračenje, nanolitografija i sl.

Treba imati na umu da pristup i način strukturiranja nanomaterijala ima ključnu ulogu u određivanju njihovih glavnih svojstava, stabilnosti, morfoloških karakteristika, sposobnosti adsorpcije, stupnja katalize itd. Kako je već spomenuto, materijali na nanorazini posjeduju jedinstvena svojstva, potpuno različita od ekvivalentnih struktura na makrorazini. Najvažnija njihova karakteristika je velik omjer površine naspram volumena ($\gg A/V$), pa su upravo zato pogodni za različite oblike pročišćavanja vode (adsorpcija, fotokataliza, membranski procesi i sl.). Druga bitna svojstva vezana su za drugačije ponašanje i gibanje elektrona (kvantni efekti), pa nanostrukture imaju potpuno drugačija optička, električna i magnetska svojstva, veća je reaktivnost sa susjednim (onečišćujućim) atomima, brže se odvijaju kemijski procesi itd. [2, 10].

Sve spomenute karakteristike nanomaterijala čine ovu tehnologiju privlačnom u smislu uklanjanja onečišćenja, odnosno pročišćavanja otpadnih voda. S obzirom na način pročišćavanja, utvrđeno je nekoliko različitih nanostrukture. Ipak, u tom smislu, nanotehnološki postupci pročišćavanja otpadnih voda mogu se podijeliti u tri glavne skupine:

- pročišćavanje i recikliranje otpadne vode
- opažanje i detekcija
- sprečavanje zagađenja [4].

Za sada se obraća najveća pozornost upravo na pročišćavanje i mogućnost recikliranja otpadne vode. Različiti nanomaterijali su u različitim fazama istraživanja, te svaki od njih ima svoju jedinstvenu funkcionalnost. Neke nanočestice uništavaju onečišćenja (oksidacija uz prisutnost nanokatalizatora), dok druge primjerice ta ista onečišćenja izdvajaju i izoliraju (nanomembranska filtracija). Ugljične nanocijevi (slika 4.) prepoznate su zbog svoje sposobnosti adsorpcije dioksina (polikloriranih organskih spojeva) i u tom pogledu mnogo su djelotvornije od uobičajenog postupka s aktivnim ugljenom [11].



Slika 4. Ugljične nanocijevi, jednoslojne i višeslojne, [12, 13]

Kako je već spomenuto, većina nanomaterijala i nanotehnoloških postupaka još je u fazi znanstvenog istraživanja. Rijetki su dostigli komercijalnu upotrebu. Potrebna su dodatna laboratorijska ispitivanja i pilot-testiranja da bi se dobilo jasnije razumijevanje tih procesa i povećane mogućnosti primjene. Sa svakom novom tehnologijom dolazi i zabrinutost zbog njihovih mogućih

negativnih svojstava, koja još uvijek nisu do kraja istražena. U smislu održavanja, za sada mogući problem predstavlja otklanjanje nakupljenog onečišćenja s nanomaterijala i mogućnost njihove ponovne upotrebe. Svakako je potrebno još neko vrijeme da bi se minimalizirali nedostaci ove tehnologije i da bi se iskoristio sav njezin potencijal u području zaštite okoliša.

2. Glavni nanotehnološki postupci pročišćavanja otpadnih voda

2.1. Nanofiltracija

Membranska filtracija ima važnu ulogu u uklanjanju različitih vrsta onečišćenja i omogućuje visoki stupanj pročišćavanja vode. Donedavno, njezin najveći problem je bila visoka cijena investicije (oko 70% ukupne cijene investicije odnosilo se na membrane). Pristupačnijom cijenom, membranski postupak pročišćavanja otpadnih voda postaje sve popularniji i zastupljeniji na tržištu, ponajviše zbog svoje visoke učinkovitosti u uklanjanju čvrstih otpadnih tvari, jednovalentnih i dvovalentnih iona, raznih patogena i sl.

Nanofiltracija (uz reverznu osmozu - RO) ubraja se u visokotlačne membranske postupke pročišćavanja. Međutim, za razliku od RO, zahtijeva znatno manji pogonski tlak (7 – 14 bara), pa u tom smislu omogućuje manju potrošnju energije. Za tlačenje i cirkulaciju otpadne vode unutar nanomembrana najčešće se koriste centrifugalne pumpe. Samo postrojenje sastoji se od većeg broja modula, različite membranske konfiguracije unutar svakog modula. Kod nanofiltracije karakteristična duljina modula je 0,9 – 5,5 m, promjera 100 – 300 mm [14]. Moduli se ugrađuju na postolja i raspoređuju horizontalno ili vertikalno (slika 5.). Kod vertikalnog postavljanja potreban je manji broj priključnih cijevi i fazonskih komada, kao i manja radna površina.

Nanofiltracijom se dobiva otpadna voda koja ispunjava sve najstrože zahtjeve u smislu njezine ponovne upotrebe. Budući da se tim postupkom postiže visoki učinak uklanjanja organske i anorganske tvari te bakterija i virusa, potreba za naknadnom dezinfekcijom vode je minimalna. Tipične vrijednosti uklanjanja nekih spojeva i onečišćenja nanofiltracijom prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Učinak uklanjanja nekih otpadnih tvari i spojeva nanofiltracijom, [14]

Tvar	Jedinica	Učinak uklanjanja
Ukupna otopljena tvar	%	40 – 60
Ukupni organski ugljik	%	90 – 98
Boja	%	90 – 96
Tvrdoća	%	80 – 85
Natrijev klorid	%	10 – 50
Natrijev sulfat	%	80 – 95
Kalcijev klorid	%	10 – 50
Magnezijev sulfat	%	80 – 95
Nitrati	%	80 – 85
Fluoridi	%	10 – 50
Arsen	%	< 40
Atrazin	%	85 – 90
Proteini	log	3 – 5
Bakterije	log	3 – 6
Protozoa	log	> 6
Virusi	log	3 – 5

Nanotehnologija nudi širok spektar materijala za izgradnju nanomembrana [2]:

- keramičke nanomembrane
- polimerne nanomembrane s dodatnim slojem za zaštitu od začepjenja
- tankostijene kompozitne nanomembrane
- metal/oksidi metala + polimer
- ugljične nanocijevi + polimer
- zeoliti + polimer
- akvaporin + polimer.

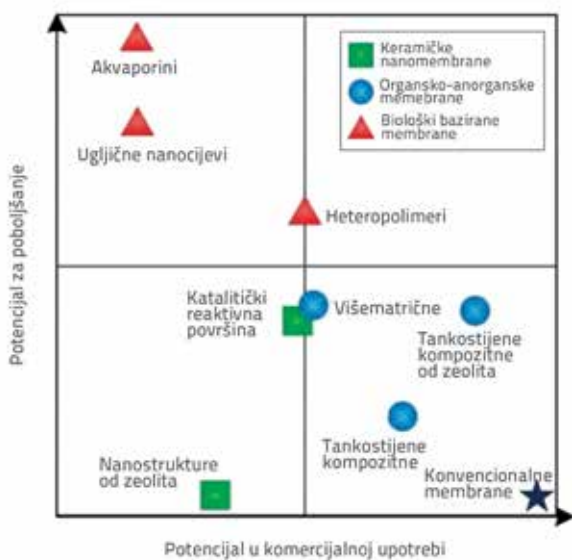
Pendergast i Hoek (2011.) sve su tipove membrana kojima se koristi u nanofiltraciji podijelili u tri glavne skupine:

- keramičke nanomembrane
- organsko-anorganske nanomembrane
- biološki bazirane nanomembrane [17].



Slika 5. Horizontalno i vertikalno raspoređivanje modula za nanofiltraciju, [15, 16]

Uz to su razvili i metode ocjenjivanja pojedinih svojstava nanomembrana, kao npr. permeabilnost, čvrstoća, mogućnost praktične primjene itd. Zaključili su da biološki bazirane nanomembrane posjeduju najveći potencijal poboljšanja, ali su najudaljenije od komercijalne upotrebe. S druge strane, membrane od zeolita imaju ograničene mogućnosti daljnjeg razvoja, ali su najbliže komercijalnoj upotrebi. Iz slike 6. može se uočiti da se nijedan tip nanomembrane ne nalazi u optimalnom (gornjem desnom) kvadrantu, ali bi se i to moglo s vremenom promijeniti kad se biološki bazirane nanomembrane dodatno unaprijede [2].



Slika 6. Usporedba različitih vrsta nanomembrana s obzirom na mogućnosti daljnjeg poboljšanja i komercijalne upotrebe, [2]

2.2. Nanomaterijali za katalizu i fotokatalizu

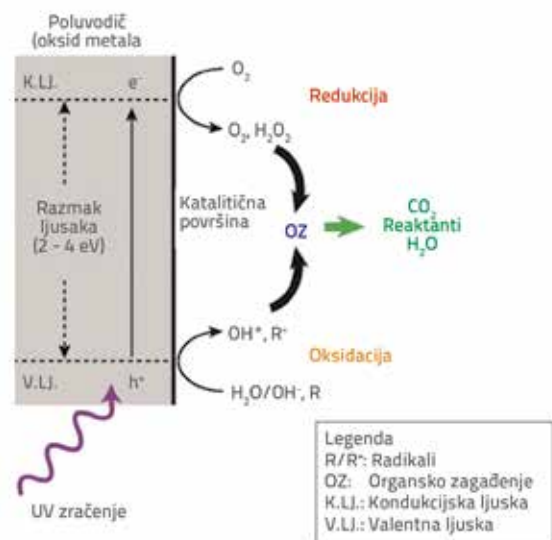
Nanočestice metala i oksida metala dokazale su se kao iznimno dobri katalizatori u oksidacijskim reakcijama. One posjeduju veliku katalitičku aktivnost pomoću koje molekule zagađenja oksidiraju u manje otrovne tvari ili se pretvore u ekološki prihvatljive konačne proizvode [2]. Glavni razlozi za to svojstvo nanočestica su:

- vrlo mala veličina čestica, odnosno velik omjer površine naspram volumena
- velika reaktivnost koja je direktno povezana s veličinom nanočestice.

Nanokatalizatori mogu biti jako učinkoviti u naprednim oksidacijskim procesima (eng. *advance oxidation process* – AOP), koristeći se za kemijsku oksidaciju organskog i anorganskog onečišćenja [2]. Taj proces se temelji na formiranju visoko reaktivnih radikala (molekule koje imaju jedan ili više nesparen elektrona) koji lako reagiraju s molekulama onečišćenja i na taj ih način razgrađuju. Primjena je tih procesa ograničena zbog izrazito velikih troškova

osiguranja potrebne energije (UV lampe, uređaji za stvaranje ultrazvučnih frekvencija i sl.) [2].

Najznačajniji takav oksidacijski proces u kojem sudjeluju nanočestice jest fotokataliza. To je promjena kemijske reakcije koja je potaknuta adsorpcijom fotona čija je energija veća od energije potrebne za svladavanje međuprostora dviju elektronskih ljusaka (valentne i kondukcijske) nekog poluvodiča, slika 7. Kada foton osvjetli katalitičku površinu, elektron se (negativno nabijena čestica) iz valentne ljuske prebaci u praznu kondukcijsku ljusku, a iza sebe ostavi "rupu" s pozitivnim nabojem. Taj "e-h" par (eng. *electron – hole*) stvara visoko reaktivne radikale koji na sebe vežu molekule zagađenja i na taj ih način razgrađuju [18].



Slika 7. Fotokataliza na površini poluvodiča kao nanokatalizatora, [18]

Međutim, postoji nekoliko tehničkih izazova za širu praktičnu primjenu ovog procesa, uključujući:

- optimizaciju katalizatora u iskorištavanju dostupne svjetlosne energije
- nemogućnost djelotvornog odvajanja nanokatalizatora nakon pročišćavanja i njihova ponovna primjena
- osiguranje boljih selektivnih svojstava prilikom kemijskih reakcija.

Ipak, najveći su nedostatak ove tehnologije već spomenuti visoki pogonski troškovi osiguranja potrebne svjetlosne energije (UV zračenje), pa stoga ta tehnologija još uvijek nije ekonomski prihvatljiva. Zbog toga se u posljednje vrijeme rade istraživanja u pogledu iskorištavanja (prirodne) Sunčeve svjetlosti za fotokatalitičke procese. Osim što je besplatna, prednost je Sunčeve energije u tome što je iskoristiva i u procesima koji se odvijaju na otvorenom. Stoga iskorištavanje obnovljive energije u tim procesima otvara nove mogućnosti razvoja tehnološki učinkovite i ekonomski prihvatljive tehnologije pročišćavanja otpadnih voda [18].

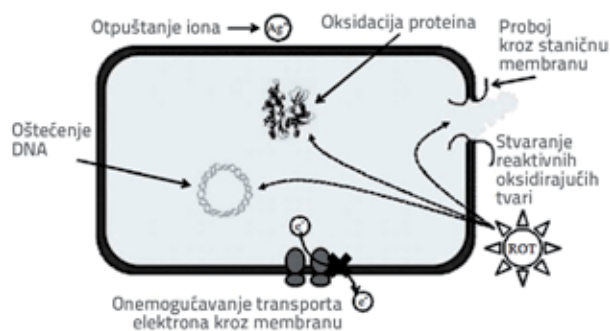
2.3. Nanomaterijali za dezinfekciju vode

Osim što posjeduju odlična adsorpcijska i katalizatorska svojstva, neki nanomaterijali pokazali su da imaju i jako antimikrobiološko djelovanje. U takve materijale ubrajaju se hitosan (vrsta polisaharida), nanočestice srebra, titanij-dioksid, nanočestice fulerena (3. alotropska modifikacija ugljika), ugljične nanocijevi itd. Svi ti nanomaterijali su blagi oksidansi i relativno su inertni u vodi, pa se od njih ne očekuje stvaranje štetnih nusproizvoda.

Postoji nekoliko načina primjene i djelovanja nanomaterijala u postupcima dezinfekcije vode:

- direktno djelovanje na (bakterijsku) stanicu u smislu sprečavanja prolaska elektrona kroz membranu
- proboj kroz staničnu membranu
- oksidacija nekih staničnih dijelova
- stvaranje hidroksilnih radikala (uz djelovanje nanočestica kao fotokatalizatora)
- stvaranje otopljenih iona metala koji mogu prouzročiti štetu dijelova stanice [19].

Najvažniji antimikrobiološki mehanizmi prikazani su shematski na slici 8.



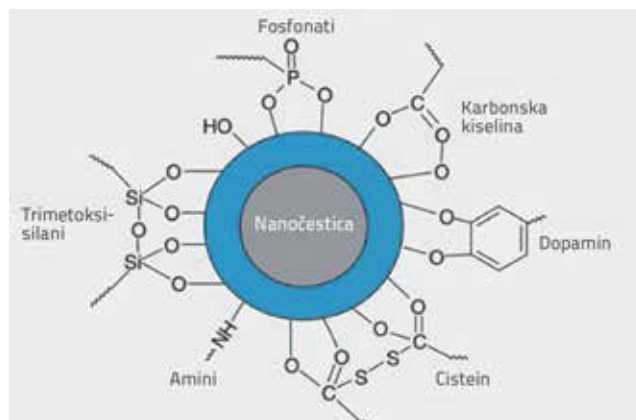
Slika 8. Shematski prikaz različitih mehanizama antimikrobiološkog djelovanja nanomaterijala, [19]

Međutim, postoje i neka ograničenja primjene nanotehnologije u dezinfekcijskim postupcima obrade vode. Da bi pojedini nanomaterijal bio učinkovit u uklanjanju različitih vrsta mikroorganizama, on mora biti u neposrednom kontaktu sa staničnom membranom bakterije, virusa i sl. Zato je za neke nanomaterijale (npr. ugljične nanocijevi) potrebno osigurati čvrsto povezivanje na reaktivnu površinu. Također, u dezinfekcijskim procesima nedostatak je nanotehnologije u tome što nema reziduala, tj. naknadnog antimikrobiološkog djelovanja u otpadnoj vodi (kao što je to npr. u slučaju upotrebe klora) [2]. Velika prednost konvencionalnih postupaka dezinfekcije je zasad i niska cijena. Nanotehnološki postupci će u tom smislu postati konkurentni tek standardiziranjem proizvodnje nanomaterijala i smanjenjem ukupnih troškova rada.

2.4. Nanomaterijali za adsorpciju onečišćenja

Nanočestice posjeduju dvije važne karakteristike koje ih čine jako dobrim adsorbentima. To su velika specifična površina nanomaterijala i površinska multifunkcionalnost, odnosno sposobnost da lako kemijski reagira i veže se s različitim susjednim atomima i molekulama (slika 9.). Te karakteristike čine nanočestice ne samo dobrim adsorbentima za razna onečišćenja u otpadnoj vodi, nego im omogućuju i dugotrajnost budući da se na taj način postiže i razgradnja adsorbiranih tvari (uz popratna izražena katalitička svojstva nanočestica). Time se zapravo s vremenom ponovno oslobađa efektivna površina za adsorpciju i čini tako ovaj proces još učinkovitijim.

Otkrićem ugljičnih nanocijevi (Iijima, 1991.) svijetu je predstavljen novi adsorpcijski materijal na bazi ugljika. U usporedbi s dosad najpoznatijim takvim materijalom, aktivnim ugljenom, ugljične nanocijevi posjeduju otprilike jednako veliku specifičnu površinu, ali njihova velika prednost jest struktura nanocijevi i ravnomjerniji raspored atoma ugljika. Osim toga, nanocijevi posjeduju jedinstvene mehaničke, električne, kemijske, optičke i mnoge druge karakteristike koje im omogućavaju mnogo bolja adsorpcijska svojstva i za neke druge onečišćujuće tvari (npr. teški metali i organska zagađenja). Zbog toga ih se naziva "materijalom 21. stoljeća" [11].



Slika 9. Adsorpcija i kemijske reakcije na površini nanočestice, [9]

Osim ugljičnih nanocijevi, nanočestice oksida metala također se ubrajaju u materijale s dobrim adsorpcijskim karakteristikama. Najpoznatiji oksidi metala koji služe kao adsorbenti jesu oksidi željeza (Fe_xO_y), silicija (Si), titanija (Ti) i volframa (W). Koriste se uglavnom za adsorpciju teških metala i radionuklida (nestabilnih nuklida). Adsorpcijski proces se bazira na elektrostatskoj interakciji otopljenih metala u otpadnoj vodi i površine nanoadsorbenta. Promjenom pH-vrijednosti otopine može se bitno utjecati na jačinu te interakcije. Tako površina nanoadsorbenta može biti:

- kisela, s pozitivnim nabojem privlačeći anione
- bazična, s negativnim nabojem privlačeći katione iz otpadne vode [20].

2.5. Nanočestice nulvalentnog željeza

Sanacija otpadnih (onečišćenih podzemnih) voda upotrebom nanotehnologije danas poprima sve veći interes. U usporedbi s konvencionalnim materijalima i tehnologijama, nanočestice zbog svojih izraženih svojstava mogu osigurati veliku uštedu materijala i energije. Njihova nanostruktura omogućuje im da djeluju kao koloidi, lako se injektiraju u tlo i povežu s onečišćenjem, bez obzira na lokaciju i dubinu. Ključne karakteristike koje nanočestice moraju imati u smislu pročišćavanja zagađenih podzemnih voda su:

- svojstvo velike reaktivnosti s molekulama zagađenja
- velika mobilnost unutar poroznog medija
- primjerena trajnost
- zanemarivo štetno djelovanje.

Osim navedenog, iznimno je važno da su financijski konkurentni konvencionalnim tehnologijama [21].

Zbog niske cijene proizvodnje, pozitivnog utjecaja na okoliš i velike reaktivnosti za molekulama onečišćenja, kao najzanimljiviji nanomaterijal u istraživanjima pokazale su se nanočestice nulvalentnog željeza – Fe⁰ (eng. *nanoscale zero-valent iron* – nZVI). Ova nanotehnologija je već dostigla komercijalnu razinu i ima primjenu u sanaciji onečišćenih podzemnih voda. Metoda s Fe⁰ nanočesticama, odnosno "nZVI", već se dokazala kao vrlo učinkovita tehnologija za uklanjanje različitog organskog i anorganskog onečišćenja, uključujući klorirana otapala, pesticide, nitroamine i nitroaromatike, organofosfate, anorganske anione, arsen, uranij, brojne metale itd. [21]. Ovisno o mobilnosti samog onečišćenja, postupak

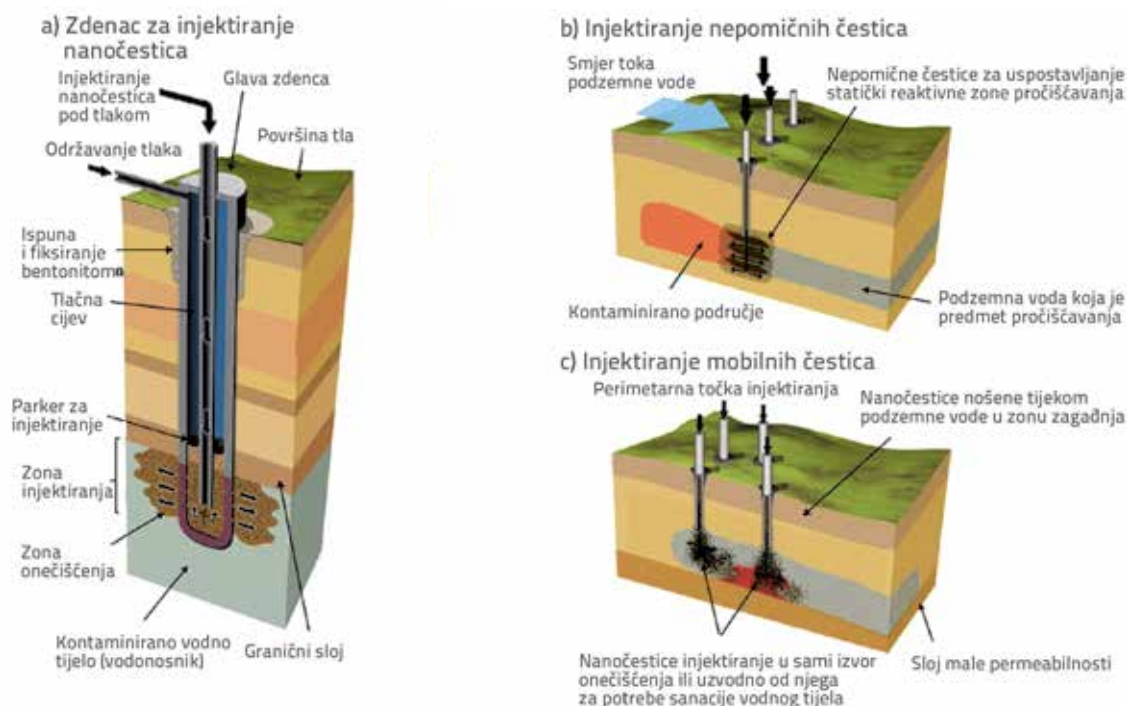
pročišćavanja metodom injektiranja nanočestica nulvalentnog željeza, može se podijeliti na:

- injektiranje nepomičnih nanočestica
- injektiranje mobilnih nanočestica (slika 10.).

Za sanaciju pokretne zone ("oblaka") onečišćenja podzemne vode, obično se primjenjuje varijanta s nanočesticama ZVI male mobilnosti koje formiraju "statičnu reaktivnu zonu za pročišćavanje". Nanočestice se pravovremeno injektiraju i adsorbiraju na prirodni materijal, tvoreći fizikalno-kemijski filtar. Za sanaciju nepomičnog oblaka onečišćenja primjenjuje se varijanta s mobilnim nanočesticama ZVI koje se najčešće injektiraju uzvodno od mjesta zagađenja [21].

Za primjenu opisane nanotehnologije potrebno je prije svega osigurati zakonski okvir, koji je već definiran u Sjevernoj Americi i u nekim europskim zemljama. Široka primjena ove tehnologije oslanja se na jasno razumijevanje svih procesa i ponašanja nanočestica ZVI u podzemnom sustavu voda. Osobito se naglašava njezin utjecaj na okoliš. Isti stručnjaci koji su predložili tu tehnologiju kao učinkovitu metodu pročišćavanja zagađenih podzemnih voda ističu moguća negativna djelovanja na okoliš. Do sada je napravljeno malo istraživanja na temu njezinoga mogućega štetnog djelovanja. Potrebna su o tome dodatna istraživanja i spoznaje kako bi se moglo točno predvidjeti ponašanje nanočestica u prirodnom okruženju.

Te pobliže spoznaje u kombinaciji s očekivanim smanjenjem ukupnih troškova, omogućit će ovoj nanotehnologiji da u budućnosti bude mnogo konkurentnija drugim konvencionalnim metodama [21].



Slika 10. Shematski prikaz zdenca za injektiranje nanočestica ZVI, [15]

3. Utjecaj nanomaterijala na zdravlje živih bića i okoliš

Suvremena istraživanja na području primjene nanotehnologije u pročišćavanju otpadnih voda ne bi se smjela bazirati samo na mogućnostima poboljšanja svojstava nanomaterijala koji se koriste u pročišćavanju, njihove učinkovitosti ili standardizacije proizvodnje. Vrlo važan faktor o kojem uvelike ovisi široka komercijalna upotreba ovih proizvoda u budućnosti jest njihov utjecaj na zdravlje ljudi i ukupni ekosustav. U gotovo svim oblicima primjene ove tehnologije uvijek je najkritičniji dio boravak nanomaterijala u otpadnoj vodi, i to ne zbog njihovog mogućeg gubljenja ili slično već upravo zbog mogućega djelovanja na okolinu. Osim toga, jednom kad nanočestice dospiju u prirodu, njihova interakcija s kemijskim tvarima u okolini može često imati negativne posljedice.

Iako ne postoje egzaktni podaci, poznato je da će najveća količina nanomaterijala koja se pojavi u okolišu na kraju završiti u tlu, a manje količine nanočestica nastane se u vodi i zraku. Jedan od najvećih "izvora" nanomaterijala u tlu je mulj s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Nakon pročišćavanja otpadnih voda, ukupno onečišćenje (uključujući i nanočestice) akumulira se u mulju koji se onda odvozi i odlaze na različite načine. Velik problem u fazi pročišćavanja jest taj što se otpadnoj vodi za potrebe flokulacije i taloženja čestica dodaju razni polielektroliti, a upravo oni utječu na bolja svojstva nanočestica: povećava im se reaktivnost, omogućuju im bolju raspršenost, mobilnost itd. Mulj s tako reaktivnim nanočesticama se kasnije koristi u različite svrhe i završi u okolišu u obliku polja za ozemljavanje, poboljšivača tla u poljoprivredi i sl. Nažalost, to je područje pročišćavanja otpadnih voda do danas gotovo posve zanemareno, pa se ubuduće treba više usmjeriti na pravilno postupanje s muljem i na brigu za okoliš [2].

Uglavnom, pojedina su ispitivanja o utjecaju nanomaterijala na ukupan ekosustav napravljena i postignuti su neki zadovoljavajući rezultati. Međutim, brojna nanotoksikološka istraživanja tek se očekuju i trebat će uložiti mnogo rada kako bi se mogli utvrditi točni zaključci o učincima pojedinih nanomaterijala na život ljudi i okoliš. To je velik izazov znanosti jer bi upravo svojstvo toksičnosti, ako se dovoljno ne istraži, moglo ograničavati neke obećavajuće nanotehnologije u njihovoj komercijalnoj upotrebi.

4. Zaključak

Iako su se pojedine nanotehnologije u smislu pročišćavanja otpadnih voda u laboratorijskim uvjetima pokazale kao vrlo

učinkovite i obećavajuće, komercijalni potencijal varira ovisno o tipu nanotehnologije. Neke od njih su već dostigle praktičnu primjenu, dok su za druge potrebna dodatna istraživanja kako bi se umanjile ili uklonile sve njihove negativne značajke za buduću upotrebu. Tri su glavna izazova u masovnoj proizvodnji nanomaterijala, a tiču se:

- tehničkih izazova u radu pojedinih nanotehnologija
- ekonomske isplativosti u smislu proizvodnje i pogonskih troškova
- utjecaja na živa bića i okoliš.

U ovom radu težište je isključivo na mogućnosti primjene nanotehnologije u pročišćavanju otpadnih voda. Međutim, nanočestice posjeduju još jedno značajno svojstvo koje bi ih u budućnosti moglo učiniti općeprihvatljivom metodom, a to je mogućnost detekcije i sprečavanja onečišćenja. Naime, zbog svoje veličine i drugih navedenih karakteristika, one imaju mogućnost djelovanja kao senzori za neka ciljana onečišćenja u otpadnoj vodi. To svojstvo će biti izuzetno važno u smislu detektiranja patogena ili nekih novootkrivenih supstancija u vodi.

Konačno, u budućnosti će trebati voditi računa o kompatibilnosti nanotehnologija s postojećim metodama pročišćavanja otpadnih voda. U razvijenim zemljama, gdje je već izgrađena cjelokupna kanalizacijska mreža s uređajima za pročišćavanje, ne očekuje se tek tako njihovo napuštanje u sljedećim godinama. Stoga će biti važno znati implementirati neke nanomaterijale u sustav, s minimalnim promjenama na postojeću infrastrukturu. U međuvremenu, samostalne nanotehnološke procese bit će moguće primijeniti u nerazvijenim zemljama ili zemljama u razvoju koje još nemaju utvrđenu infrastrukturu i načine pročišćavanja [14].

S obzirom na stupanj razvoja i buduću očekivani napredak u smislu povećanja učinkovitosti i ekonomske isplativosti, najviše obećavaju tri vrste nanomaterijala:

- nanoadsorbenti
- nanomembrane
- nanokatalizatori.

Navedeni izazovi u pogledu komercijalizacije nanomaterijala su važni, ali mnogi od njih su tek privremeni, uključujući tehničke karakteristike, cijenu proizvodnje, utjecaj na okoliš itd. Da bi se ovi izazovi svladali, potrebna je uska suradnja svih zainteresiranih strana. Treba vjerovati da ova napredna tehnologija, s pažljivim upravljanjem i izbjegavanjem nepoželjnih posljedica, može dati golem doprinos tei u budućnosti vrlo uspješno riješiti pitanje pročišćavanja otpadnih voda.

LITERATURA

- [1] Sharma, V., Sharma, A.: Nanotechnology: An emerging future trend in wastewater treatment with its innovative products and processes, *International journal of enhanced research in science technology and engineering*, Vol. 2 Issue 1, 2013.
- [2] Lens, P.N.L., Virkutye, J., Jegatheesan, V., Kim, S.h., Al-Abed, S.: *Nanotechnology for water and wastewater treatment*, IWA Publishing, 2013.
- [3] Ayanda, O.S., Petrik, L.F.: Nanotechnology: The breakthrough in water and wastewater treatment, *Internatioanl Journal of Chemical, Materijal and Enviromnmental Research*, 1 (2014) 1, pp. 1-2.
- [4] Watlington, K.: Emerging nanotechnologies for site remediation and wastewater treatment, National network for environmental management studies fellow, North Carolina State University, 2005.
- [5] Brar, S.K., Verma, M., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y.: Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts., *Waste Management*, 30 (2010), pp. 504-520, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.012>
- [6] El Saliby, I.J., Shon, H.K., Kandasamy, J., Vigneswaran, S.: Nanotechnology for wastewater treatment: In brief, *Water and wastewater treatment technologies*.
- [7] *IEEE Spectrum* (2005.). Volume 42, Issue 3. (<http://ieeexplore.ieee.org/document/1402716/>)
- [8] Vuković, Ž., Halkijević, I.: Usmjerenost prema održivoj vodoopskrbi, *GRAĐEVINAR*, 64 (2012) 5, pp. 361-371.
- [9] Nassar, N.N.: The application of nanoparticles for wastewater remediation, *Applications of nanomaterial for water quality*, Published by Future Science Ltd., 2013.
- [10] Chatuverdi, S., Dave, P.N., Shah, N.K.: Applications of nanocatalyst in new era, *Journal os Saudi Chemical Society*, (2012) 16, pp. 307-325.
- [11] Ren, X., Chen, C., Nagatsu, M., Wang, X.: Carbon nanotubes as adsorbents in enviromental pollution mamagement: A review, *Chemical Engineering Journal*, 170 (2011), pp. 395-410, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.045>
- [12] [Technology.nasa.gov](http://technology.nasa.gov), <http://portfolio.abingdon-witney.ac.uk/view/view.php?id=5786>, 08.06.2017.
- [13] Nanoshel LLC. Wilmington, Delaware., <https://www.nanoshel.com/multi-walled-carbon-nanotubes/>, 08.06.2017.
- [14] Tchobanoglous, G., Stensel, H.D., Tsuchihashi, R., Burton, F.: *Wastewater engineering: Treatment and resource recovery*, Fifth Edition, New York, McGraw-Hill, 2014.
- [15] Pentair X-flow, Membrane filtration pure and simple. <http://advancedfiltration.pentair.com/en/products/horizontal-dead-end>, 08.06.2017.
- [16] Pentair X-flow, Membrane filtration pure and simple <http://xflow.pentair.com/en/products/aquaflex>, 08.06.2017.
- [17] Pendergast, M.T.M., Hoek, E.M.V.: A review of water treatment membrane nanotechnologies, *Journal: Energy and environmental science*, 4 (2011) 6, pp. 1946-1971.
- [18] Bora, T., Dutta, J.: Applications of nanotechnology in wastewater treatment – A review, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14, (2014), pp. 613-626, <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8898>
- [19] Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D.Y., Brunet, L., Liga, M.V., Li, D., Alvarez, P.J.J.: Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications, *Water research*, 42 (2008), pp. 4591-4602, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.08.015>
- [20] Qu, X., Alvarez, P.J.J., Li, Q.: Applicatios of nanotechnology in water and wastewater tretment, *Water reserach*, 47 (2013), pp. 3931-3946.
- [21] Crane, R.A., Scott, T.B.: Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology, *Journal of Hazardous Materials*, 211-212 (2012), pp. 112-125, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>