

Magnetne nanočestice i okoliš

Mihoković, Domagoj

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:721326>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

DOMAGOJ MIHOKOVIĆ

MAGNETNE NANOČESTICE I OKOLIŠ

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2024.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva
za _____ u _____ sa
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu
Varaždin, _____

Predsjednik
ispitnog povjerenstva

Prof. dr. sc. Saufa Korać

Članovi povjerenstva

- 1) Prof. dr. sc. Džela Sabić
- 2) 120. prof. dr. sc. Ivan Korać
- 3) Prof. dr. sc. Aneta Pivčik Stanić

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

MAGNETNE NANOČESTICE I OKOLIŠ

KANDIDAT:

DOMAGOJ MIHOKOVIĆ

Handwritten signature of Domagoj Mihoković in black ink.

MENTOR:

prof. dr. sc. **NIKOLA SAKAČ**

VARAŽDIN, 2024.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

MAGNETNE NANOČESTICE I OKOLIŠ

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom Prof.dr.sc. NIKOLE SAKAČA

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 5.9.2024.

DOMAGOJ MIHOKOVIĆ

(Ime i prezime)



(Vlastoručni potpis)

IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

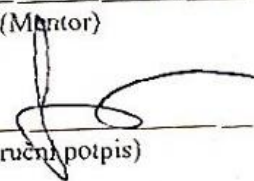
MAGNETNE NANOČESTICE I OKOLIŠ

pregledan anti-plagijat programskim paketom Turnitin te da postotak sličnosti cjelovitog završnog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti završnog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 5.9.2024.

prof.dr.sc. NIKOLA SAKAČ

(Mentor)


(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Nanočestice su čestice različitih vrsta nanomaterijala koje imaju dimenzije u nanometarskoj skali, imaju veliku specifičnu površinu i mnoga druga zanimljiva svojstva. Magnetne nanočestice su nanočestice koje se sastoje od materijala koji ima magnetna svojstva. Ovisno o načinu i uvjetima pripreme, magnetne nanočestice mogu imati različit oblik i svojstva.

Intenzivnim razvojem nanotehnologije, zbog svojih specifičnih svojstava magnetne nanočestice dobivaju sve značajniju ulogu i upotrebu u okolišu, industriji, medicini, itd. U okolišu se najčešće koriste za detekciju onečišćivala i uklanjanje onečišćivala u vodenom mediju.

Magnetne nanočestice i nanočestice općenito, mogu imati i negativan utjecaj na okoliš, živi svijet i zdravlje ljudi. Zbog toga je potrebno pratiti i kontrolirati emisije magnetnih nanočestica u okolišu, definirati zakonodavni okvir te razvijati zelene metode za njihovu sintezu.

Ključne riječi: magnetne nanočestice, nanočestice, okoliš, sinteza, nanomaterijali

ABSTRACT

Nanoparticles are particles of different types of nanomaterials that have dimensions in the nanometer scale, have a large specific surface area and many other interesting properties. Magnetic nanoparticles are nanoparticles that consist of a material that has magnetic properties. Depending on the method and condition of preparation, magnetic nanoparticles can have different shapes and properties.

With the intensive development of nanotechnology, due to their specific properties, magnetic nanoparticles are gaining an increasingly significant role and use in the environment, industry, medicine, etc. In the environment they are most often used for the detection of pollutants and the removal of pollutants in the aqueous medium.

Magnetic nanoparticles, and nanoparticles in general, can also have a negative impact on the environment, human health and living world. Therefore, it is necessary to monitor and control the emissions of magnetic nanoparticles in the environment, define the legislative framework and develop green methods for their synthesis.

Key words: magnetic nanoparticles, nanoparticles, environment, synthesis, nanomaterials

Sadržaj

1. UVOD	1
2. PROIZVODNJA MAGNETNIH NANOČESTICA.....	2
2.1 Sinteza magnetnih nanočestica	2
2.1.1 Koprecipitacija	2
2.1.2 Mikroemulzija.....	3
2.2 Termički raspad	4
2.3 Električno pražnjenje	4
2.4 Sol – gel metoda.....	5
2.5 Hidrotermalna sinteza.....	6
2.6 Stabilnost magnetskih nanočestica	7
2.6.1 Organska zaštita	8
2.6.2 Anorganska zaštita	9
2.7 Metoda zelene sinteze.....	10
3. UPOTREBA MAGNETNIH NANOČESTICA U OKOLIŠU	12
3.1 Upotreba nanotehnologije u okolišu	12
3.2 Magnetne nanočestice za detekciju onečišćivala u okolišu.....	13
3.3 Magnetne nanočestice za uklanjanje onečišćivala u okolišu	14
3.3.1 Uklanjanje organskih zagađivača pomoću magnetnih nanočestica	16
3.3.2 Uklanjanje onečišćenja pomoću Nzvri	16
3.3.3 Pročišćavanje otpadnih voda	17
3.4 Sustav magnetskog hvatanja (MagNERD)	18
4. NEGATIVNI ASPEKTI MAGNETNIH NANOČESTICA NA OKOLIŠ	20
4.1 Utjecaj na okoliš	21
4.2 Negativni učinci nanočestica na ljudsko zdravlje	22
4.3 Nanotoksikologija	24
5. ZAKLJUČAK	25
6. LITERATURA	26

1. UVOD

U posljednjih nekoliko godina svjedočili smo da su mnogi različiti izazovi u području okoliša smanjeni, a glavni je razlog zbog razvitka nanotehnologije i nanomaterijala te razvoj nanomaterijala. Nanočestice su široko korištene i raspršene u ekološkim aplikacijama i pokazale su obećavajuće rezultate u uklanjanju zagađivača i ublažavanju toksičnosti[1]. Zbog njihove veličine promjera od 1 do 100 nm, nanočestice pokazuju strukturna i karakteristična svojstva, koja im omogućuju jedinstvene primjene. Iako su poznati brojni oksidi željeza, tri su najvažnije vrste željeznih oksida: Fe_3O_4 (magnetit), Fe_2O_3 (hematit) i Fe_2O_3 (magemit). Od svih traženih željeznih oksida, najviše se ističe Fe_3O_4 zbog svojeg supermagnetizma, električne vodljivosti i niskoj toksičnosti. Tijekom sinteze magnetnih nanočestica veliki je izazov održati stalnu veličinu i oblik čestica. Magnetske nanočestice spadaju u skupine nanočestica koje se mogu sintetizirati i manipulirati. Magnetske nanočestice imaju važnu ulogu u biološkim primjenama, te uključuju otkrivanje biološkog entiteta (stanice, enzimi, virusi..), klinička dijagnoze i terapije (MRI (magnetic resonance imaging)), bioloških oznaka i isporuke lijekova. Okoliš i zdravlje ljudi ozbiljno ugrožavaju nanočestice koje imaju promjer od 1 do 100 nm. Zbog svojih specifičnih svojstava, magnetičnosti, velike specifične površine, oblika, itd. mogući su negativni učinci magnetskih nanočestica na okoliš i zdravlje.

2. PROIZVODNJA MAGNETNIH NANOČESTICA

2.1 Sinteza magnetnih nanočestica

Prijašnjih godina pokazalo se kako je sinteza magnetskih nanočestica bila ključan dio u svim studijima koja su bila posvećena za unaprjeđenje njihovih svojstva i ispitivanje praktičnosti. Neki od najčešćih vrsta magnetskih nanočestica koje se mogu izdvojiti su : željezov oksid (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), čisti metali (Co, Ni...) i feromagnetski spineli (MgFe_2O_4 ; MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 ...). Najčešće metode za sintezu magnetskih nanočestica su metoda koprecipitacije, visokotemperaturna piroliza, termički raspad, metoda mikroemulzije, biosinteza, ultrazvučna i mikrovalna sintezu. Budući da nepravilna priprema magnetskih nanočestica može negativno utjecati na njihovu mobilnost i održivost, preciznost u ovom procesu može biti ključna.

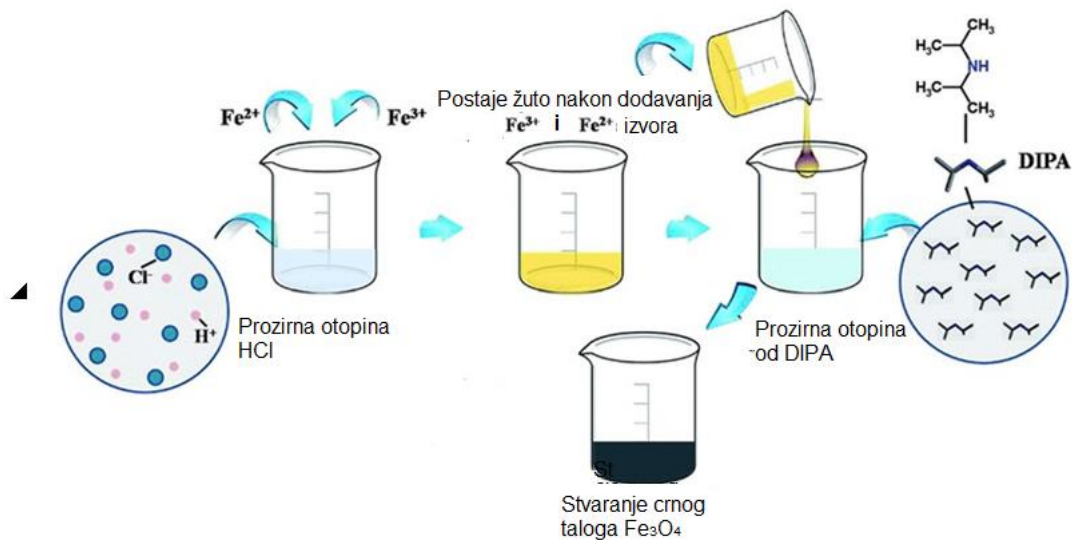
2.1.1 Koprecipitacija

Koprecipitacija je jedna od najjednostavnijih i široko upotrebljivih kemijskih metoda za dobivanje sinteze željezovog oksida (Fe_3O_4) koji imaju srednji promjer < 50 nm. Željezni oksidi se uglavnom mogu sintetizirati dodatkom neke baze u vodenoj otopini $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ soli u inertnoj atmosferi na sobnoj temperaturi ili na povišenoj temperaturi. Sastav, veličina i struktura magnetskih nanočestica ovise o brojnim različitim vrstama soli, kao i o omjeru $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, reakcijskoj temperaturi i pH vrijednosti.

Na Slici 1 je shematski prikaz sinteze magnetskih nanočestica metodom koprecipitacije. Prvo se pripremi otopina ion željeza u klorovodičnoj kiselini i nakon toga se otopina doda u otopinu diizopropilamina (DIPA) pri čemu dolazi do stvaranja taloga nanočestica željezovog oksida [2].

Koprecipitacija pri nižim temperaturama (ispod 60 °C) proizvodi Fe_2O_3 , dok viša temperatura (iznad 80 °C) pogoduje stvaranju Fe_3O_4 . Glavni nedostatak ove

metode je uska distribucija veličine, jer ipak zahtijeva nižu reakciju temperature i kraću reakciju od nekih ostalih metoda kao npr. (toplinska razgradnja) [3].



Slika 1. Shematski prikaz sinteze magnetskih nanočestica metodom koprecipitacije [2]

2.1.2 Mikroemulzija

Metoda mikroemulzije su makroskopski izotropne smjese sa najmanje tri komponente: vode (vodene otopine i elektrolita), ulja (ugljikovodika) i surfaktanata. Ovo je proziran i termodinamički sustav s promjenom disperzne domene koja može varirati približno od 1 do 100 nm, uglavnom od 10 do 50 nm[4]. U kontekstu mikroemulzije vode nastaju sa dobro definiranim nanokapljicama vodenih faza koje su raspršene sklopom molekula surfaktanata u kontinuiranoj uljnoj fazi. Mikroemulzija se može primijeniti u mnogim slučajevima, ali ako reakcija ima stroge uvjete za niske temperature tada će dobivena nanočestica imati loš kristalni oblik [5].

Metode sinteze za proizvodnju nedisperznih i stabiliziranih nanočestica su neophodne budući da veličina i stanje agregacije čestica imaju značajan utjecaj na magnetske karakteristike. Nanočestice nastaju reakcijom koprecipitacije željeznih soli s dvije organske baze, cikloheksilaminom i oleilaminom u mikroemulziju vode u ulju. Kada se oleilamin koristi kao sredstvo za taloženje,

dobiva se stabilna koloidna disperzija nanočestica maghemita obloženih oleilaminom [6].

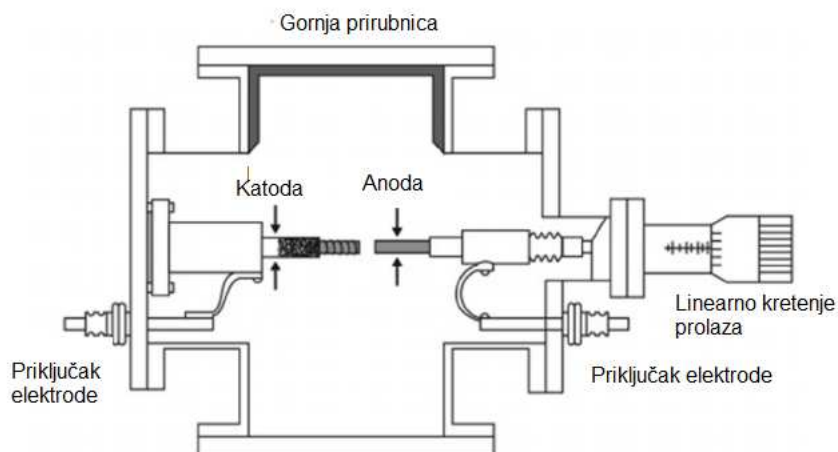
2.2 Termički raspad

Metoda termičkog raspada je dobro prihvaćena kao obećavajuća tehnika koja može proizvoditi visokokvalitetne supermagnetne nanočestice magnetita. Magnetne nanočestice koje su pripremljene ovom metodom imaju visoku kristalnost i jako dobro definiran oblik. Ova metoda uključuje nekoliko kemijskih spojeva, otapala visokih temperatura vrenja i stabilizirajuće surfaktante kao što su to npr. olinska kiselina i oleilamin [7].

2.3 Električno pražnjenje

Ova metoda se većinom koristi za sintezu magnetskih nanočestica koje su zatvorene u sloju ugljika (inkapsulirana ugljikom) ili magnetskih nanočestica izrađene od metalnog karbida. U ovoj metodi, prekursor metala postavlja se u šupljinu grafitne elektrode i tada isparava električnim pražnjenjem. Metoda električnog pražnjenja također može se koristiti za premazivanje površine metalnih nanočestica s borovim nitridom. Na Slici 2 prikazana je metoda sinteze magnetskih nanočestica električnog pražnjenja. Doduše, zbog ograničenja kao što je niska učinkovitost i poteškoća u kontroli veličine i debljine sintetiziranih nanočestica, ova metoda se nikako ne može upotrebljavati u industrijskim razmjerima. Osim navedenih metoda, laserska svjetlost također se može koristiti za sintetiziranje nanočestica s distribucijskom veličinom manjom od 10 nanometara [2].

Na Slici 2 prikazana je komora koja se sastoji od dvije elektrode: anoda i katoda koje su montirane vodoravno, a razmak između dvije šipke održava se u rasponu od 1 – 2 mm [2].

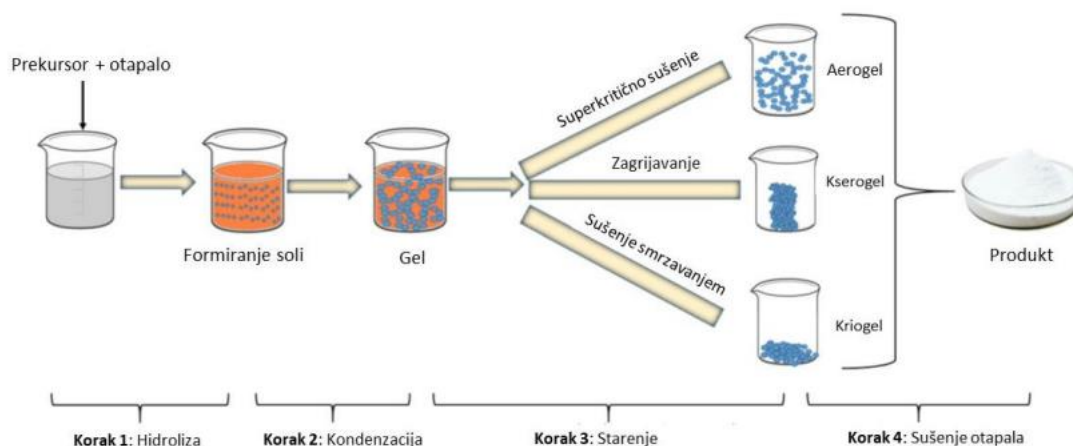


Slika 2. Metoda sinteze magnetskih nanočestica električnog pražnjenja. [2]

2.4 Sol – gel metoda

Sol gel metoda je jedna od najviše korištenih tehnika, budući da je to ispravan put za sintezu metalnih oksida, počevši od kemijske otopine (sol), koji djeluje kao prethodnik integrirane mreže (ili gela) diskretnih čestica ili mreže polimera. Sol-gel metoda može se raditi i na sobnoj temperaturi što ju čini jeftinijom metodom. Ova metoda je vrlo jednostavna za kontroliranje sastava, oblika i veličine magnetskih nanočestica. Općenito, sol gel metoda se može opisati u 5 ključnih koraka: hidroliza, polikondenzacija, zrenje, sušenje i toplinska razgradnja.

Proces priprave jedan je od najčešćih dobivanja nanočestica zlata koji je prikazan na Slici 3. Prvim korakom sol – gel metodom uključuje se priprava koloidne otopine zlata iz otapala i prekursora hidrolizom i taloženjem. Nakon toga slijedi nam proces starenja otopine čime se potiče na formiranje nanočestica. Na kraju nakon starenja, otopina se suši kako bi se moglo ukloniti otapalo.



Slika 3. Koraci za sintezu u procesu sol-gel metode (13)

2.5 Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza koristi se za pripremu nanočestica u vodenoj otopini pod utjecajem visokog tlaka i temperature i u zatvorenom sustavu dolazi do fizikalno-kemijskih promjena. Dva primarna načina za razvoj nanočestica u hidrotermalnim uvjetima obuhvaćaju neutralizaciju miješanih metalnih hidroksida, hidrolizu i oksidaciju, te omogućavaju bolju kontrolu nad geometrijom nanočestica. Naime, u hidrotermalnim uvjetima, svojstva kao što su tlak pare, gustoća, površina, napetost, viskoznost te ionski produktu bit će znatno promijenjeni. Naravno postoje i nedostaci hidrotermalne sinteze koja uključuje visoke zahtjeve opreme, velike potrošnje energije te dugo vrijeme reakcije te se kao glavni nedostatak smatra nemogućnost praćenja rasta kristala[8].

2.6 Stabilnost magnetskih nanočestica

Tablica 1 prikazuje prednosti i nedostatke metoda sinteze magnetskih nanočestica.

Tablica 1. Prednosti i nedostaci nekih od metoda sinteze magnetskih nanočestica

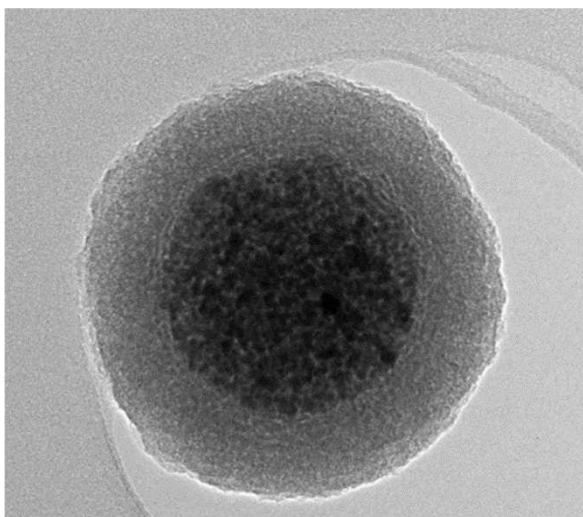
Metoda sinteze	Prednosti	Nedostatci
Sol-gel	Laka kontrola veličine i unutarnje strukture	Visoka propusnost, skupi upotrijebljeni prekursori
Termički raspad	Laka kontrola veličine i morfologije	Upotreba štetnih organskih otapala ograničava primjenu
Mikroemulzija	Laka kontrola veličine i oblika	Komplicirano je pročišćavanje nanočestica zbog prirode tenzida, niska iskorištenja
Koprecipitacija	Visoka iskorištenja, uvjeti su jednostavni	Teška kontrola raspodjele veličine zbog aglomeracije nanočestica

Opisane metode sinteze magnetskih nanočestica su najčešće metode za njihovu sintezu. Međutim, magnetne nanočestice zbog svoje specifične prirode nisu stabilne stoga teže međusobnoj agregaciji i taloženju, podložne su oksidaciji, kemijski su reaktivne zbog velike specifične površine, itd. Zbog toga se gube njihova osnovna svojstva te je prilikom sinteze potrebno uvesti dodatne mehanizme zaštite njihove površine radi sprječavanja međusobnog aglomeriranja i postizanja stabilnosti.

Na slici broj 4 prikazano je da stvarajući jedan ili dva sloja na njemu mogu uzrokovati magnetske nanočestice da ostanu raspršene. Brojne metode predložene su za stabilnost magnetskih nanočestica koristeći surfaktante i polimere tijekom i nakon sinteze nanočestica. Kako bi se spriječila oksidacija magnetskih nanočestica, premazivanje treba biti gusto, jer ako se jedan ili dva tanka sloja u okruženju mogu lako odvojiti od površine nanočestica.

2.6.2 Anorganska zaštita

Kemijska reakcija može biti korištena za stvaranje inorganskih prevlaka. Ovi tretmani mijenjaju neposredni površinski sloj metala u film metalnog oksida ili spoja koji ima bolju otpornost na koroziju od prirodnog oksidnog filma i može pružiti ključ za dodatnu zaštitu kao što su boje. U pojedinim slučajevima, tretmani također mogu biti pripremni korak prije bojanja. Najjednostavniji način da bi se zaštitile magnetske nanočestice je korištenje metalnih oksida koji se razlikuju od jezgre. Slika 5 prikazuje površinu magnetskih nanočestica koja može biti obložena sa mineralnim premazima kao što su to metalni oksidi, silicijev dioksid, plemeniti metali i ugljik. Plemeniti metali poput zlata mogu se koristiti za zaštitu magnetskih jezgri jer imaju nisku reaktivnost i sposobnost povezivanja s drugim funkcionalnim skupinama. Veliku pažnju u ovom području privuklo je korištenje premaza od silicijevog dioksida i ugljika zbog problema kao što su to npr. niske cijene, niska toksičnost i dobra biokompatibilnost [13].

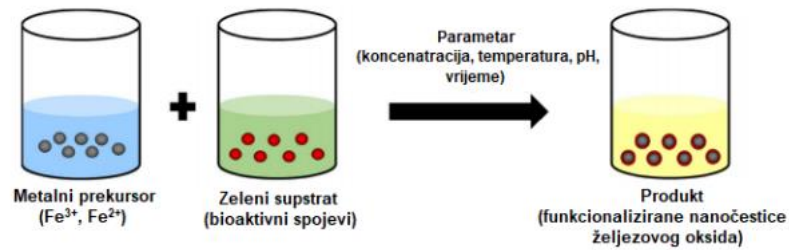


Slika 5. TEM slika silicijskog dioksida koji okružuje magnetnu nanočesticu.

[2]

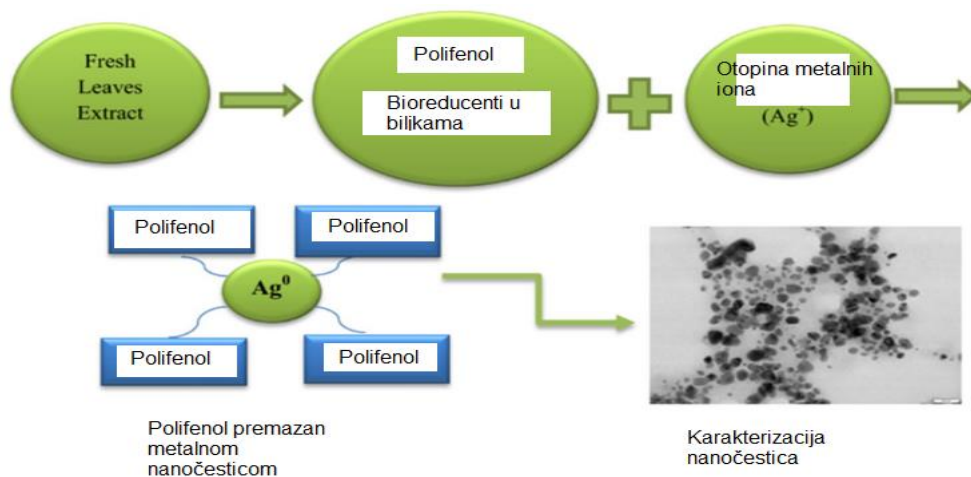
2.7 Metoda zelene sinteze

Zelena nanotehnologija je privukla veliku pažnju i uključuje različite procese koji smanjuju ili uklanjaju otrovne tvari za obnovu okoliša. Biosinteza metalnih nanočestica od biljaka je trenutno u fazi razvoja. Moguće je promijeniti koncentraciju prekursorske soli, zelenog suptrata, vrijeme sinteze, temperaturu i pH kako bi se dobile nanočestice različitih kvaliteta i namjena. Zelena sinteza nanočestica je ekološki prihvatljiva i netoksična. Na slici 6 prikazan je shematski prikaz zelene sinteze. Razvoj pouzdanih, netoksičnih i ekološki prihvatljivih metoda za sintezu nanočestica je od velike važnosti za razvoj njihove biomedicinske primjene.



Slika 6. Shematski prikaz zelene sinteze. [14]

Vodena disperzija metalnih nanočestica koja je dobivena biokemijskom sintezom pomoću biljaka pokazuje da su biljke sposobne biosintetizirati metalne nanočestice pomoću apsorpcije, nakupljanja i obnavljanja inorganskih metalnih iona iz okoline. Razne organske komponente, naročito sekundarni metaboliti koji se nalaze u biljnim tkivima, sposobni su funkcionirati kao stabilizirajući i redukcijski agensi tijekom stvaranja nanočestica. Na Slici 7 kemijska reakcija od sinteze nanočestica uključuje nekoliko koraka. Polifenoli pretvaraju pozitivni Ag⁺ u Ag⁰, a u zadnjem koraku zelene sinteze, polifenoli oblažu metalne nanočestice i utječu na morfologiju i veličinu nanočestica.



Slika 7. Uzorak zelene sinteze [15].

3. UPOTREBA MAGNETNIH NANOČESTICA U OKOLIŠU

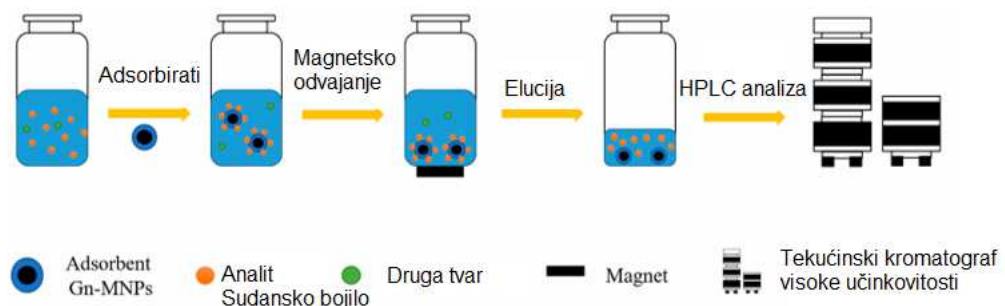
Onečišćenje vode i atmosfere postaju jedan od najvećih ekoloških problema zbog svojeg povećanog ispuštanja otrovnih i smrtonosnih kemikalija te spojeva. Nekoliko vrsta organskih zagađivača prisutna su u pitkoj vodi, kanalizacijskim otpadnim vodama, morskim i podzemnim vodama te kao takvi mogu izazvati velike zdravstvene probleme za ljude. Kao jedan od naboljih primjera za magnetsko odvajanje kontaminanata iz otpadnih voda je aminokiselina Fe_3O_4 . Oko 97% bakterija je uhvaćeno i uklonjeno koristeći tri vrste Fe_3O_4 . Zbog svog magnetskog svojstva, željezov oksid je više isplativ i može se lako odvojiti iz vodenih otopina, zato jer nanošenjem brzo agregiraju na vanjsko magnetsko polje [16]. Kod detekcije u okolišu, magnetske nanočestice većinom se koriste u detekciji tla i vode.

3.1 Upotreba nanotehnologije u okolišu

Globalno propadanje vode, tla i atmosfere te ispuštanja otrovnih kemikalija od tekućih antropogenih aktivnosti postaje ozbiljan problem u cijelom svijetu. Sigurna pitka voda nije samo ljudsko pravo, već je i nužan element za gospodarstvo produktivnosti i tehnološkog razvoja. Sve je veća potreba da se razviju učinkovite i pristupačne tehnologije za poboljšanje kvalitete vode i da se zadovolje potrebe ljudi i okoliša. Primjene okoliša u nanotehnologiji usmjerene su na razvoj rješenja za postojeće ekološke probleme i preventivne mjere za buduće probleme koji proizlaze iz međudjelovanja energije i materijala sa okolišem.

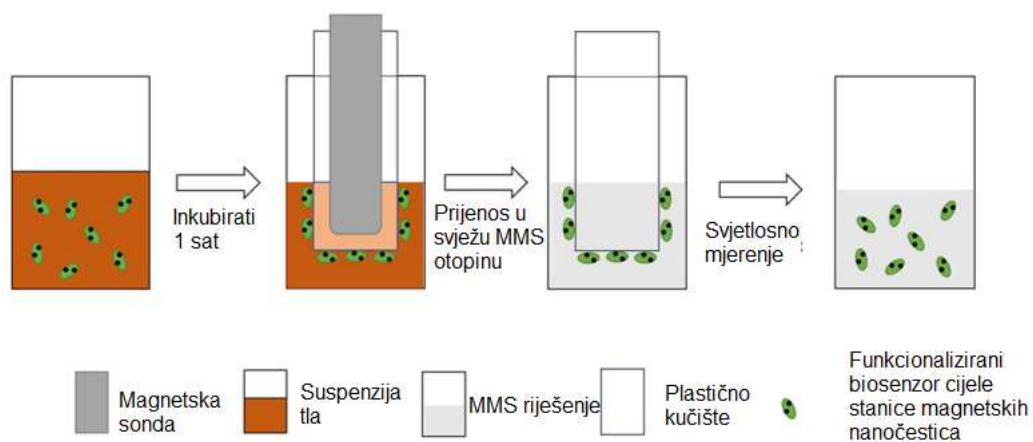
3.2 Magnetne nanočestice za detekciju onečišćivala u okolišu

Magnetske nanočestice su široko upotrebljive u detekciji vodenog okoliša. Onečišćivala u vodi dijele se na organsku i anorgansku tvar. Organske tvari mogu biti sastavljene od pesticida, lijekova, kemijskih sirovina i slično, a anorganske tvari su većinom ioni teških metala, ioni kiselina itd. U istraživanjima magnetskih nanočestica koja se koriste za otkrivanje onečišćujućih tvari u vodi su vrlo opširna, a magnetske nanočestice su pokazale dobre rezultate u detekciji procesa različitih vrsta zagađivača. Buduća istraživanja trebala bi se usredotočiti na razvoj i korištenje magnetskih nanočestica koja se mogu upotrijebiti ponovno na ovaj način [17]. Cjelovita biološka toksičnost teških metala i organskih tvari u zagađenom tlu uzrokovati će rizike za zdravlje ljudi, trovanja ljudi i utjecat će na cijeli ekosustav. Glavna prednost magnetskih nanočestica je da se mogu jednostavno ukloniti iz tretirane otopine pomoću običnog magnetita. Nakon sat vremena miješanja, sudanska boja adsorbirana je u otopini kao što je to prikazano na Slici 8 [17]. Adsorbent se magnetskim putem odvaja od izvorne otopine odvajanje magnetom. Nakon toga se sudansko bojilo desorbira iz adsorbensa acetonom. Dok se eluent osuši dušikom, ostatak se eluira metalonom i raspršuje se. Precizna identifikacija biotoksičnosti tla u prisutnosti nekoliko vrsta i oblika privukla je ogromnu pozornost u području istraživanja biotoksičnosti tla. Za nekoliko godina koristiti će se u detekciji tla i okoliša, jer se magnetske nanočestice brže adsorbiraju i lakše će ih se magnetski odvojiti. [17]



Slika 8. Shematski dijagram upotrebe Gn-MNP. [17]

Na slici 9 prikazan je postupak korištenja magnetskog biosenzorskog za detekciju komponenti iz suspenzije tla. Nakon reakcije funkcionaliziranih nano – magnetnih biosenzora u suspenziji tj. za njihovu ekstrakciju koristi se magnetna sonda. Intenzitet luminiscencije mjeri se nakon dodavanja MMS (Miracle Mineral Solution) otopine kako bi se ocijenila ekotoksičnost tla.[18]

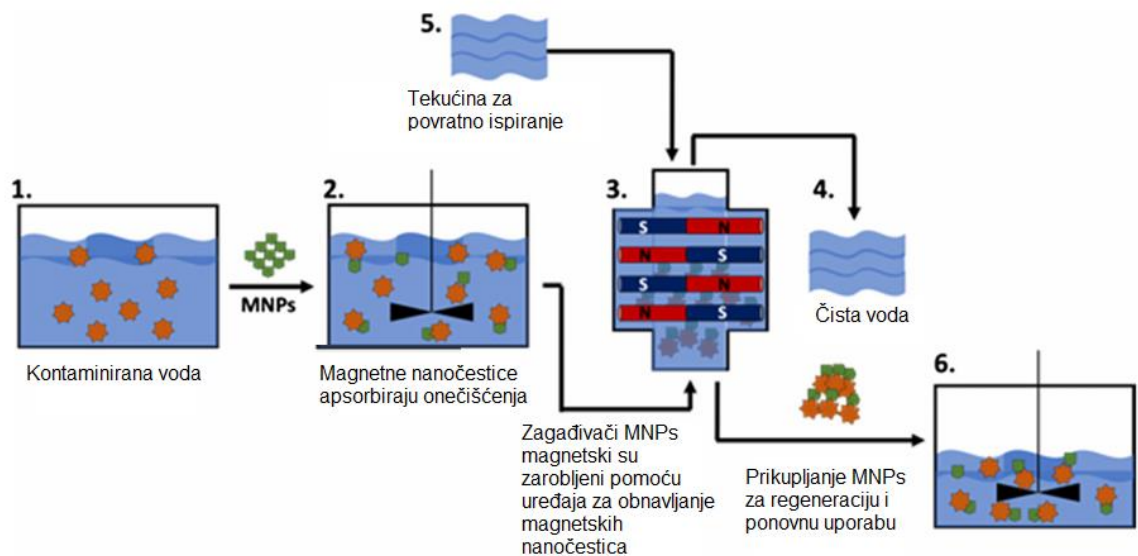


Slika 9. Shematski prikaz dijagrama magnetskog biosenzorskog uređaja. [17]

3.3 Magnetne nanočestice za uklanjanje onečišćivala u okolišu

Među najpopularnije magnetske nanočestice ubraja se željezo (posebno Fe_3O_4 (nano nula valentno željezo)), Fe_3O_4 i Fe_2O_3 . Željezo je jako redukcijsko sredstvo koje omogućuje razgradnju te širok raspon organskih i anorganskih zagađivača u kontaminiranom izvoru vode, posebno klonirana otapala na manje štetne tvari. Brojna su istraživanja pokazala da su postojeća onečišćenja kao npr. aromatski ugljikovodici i pesticidi mogu efikasno razgraditi sa visoko reaktivnim Fe_3O_4 . Upotreba magnetskih nanočestica Fe_3O_4 za uklanjanje metala je dokazano pri čemu visok omjer površine i volumena nanočestica omogućuju visok kapacitet adsorpcije. Veliki rast industrije i sve veći broj stanovnika glavni su razlozi iza otpuštanja raznih zagađivača otpadne vode uključujući organske i anorganska

onečišćivala kao što su (boje, pesticidi, metali...)[19] Na slici 10 prikazano je magnetsko uklanjanje onečišćenja iz vode pomoću magnetskog 3D reaktora.



Slika 10. Prikaz magnetskog uklanjanja onečišćenja iz vode pomoću magnetskog 3D reaktora. [20]

Nekoliko je koraka u postupku uklanjanja: 1. Kontaminirana voda je predstavljena u magnetske nanoprahove (MNP). Onečišćivači se unutar vode adsorbiraju na magnetske nanoprahove nakon miješanja. 3. Kompleks onečišćivača i magnetskih nanoprahova (MNP) magnetski je odvojen od vode pomoću trajnog magneta montiranog unutar reaktora. 5. Mali dio vode prolazi kroz uređaj za obnavljanje magnetskih nanočestica kako bi se isprali kompleksi onečišćivača magnetskih nanoprahova. 6. Isprani kompleksi zagađivača i magnetskih nanoprahova prikupljaju se za ponovnu uporabu kako bi se dovršio proces oporavka magnetskih nanoprahova [13].

Cijeli sustav magnetskog oporavka i postave reaktora prikazan je na slici 10.

3.3.1 Uklanjanje organskih zagađivača pomoću magnetnih nanočestica

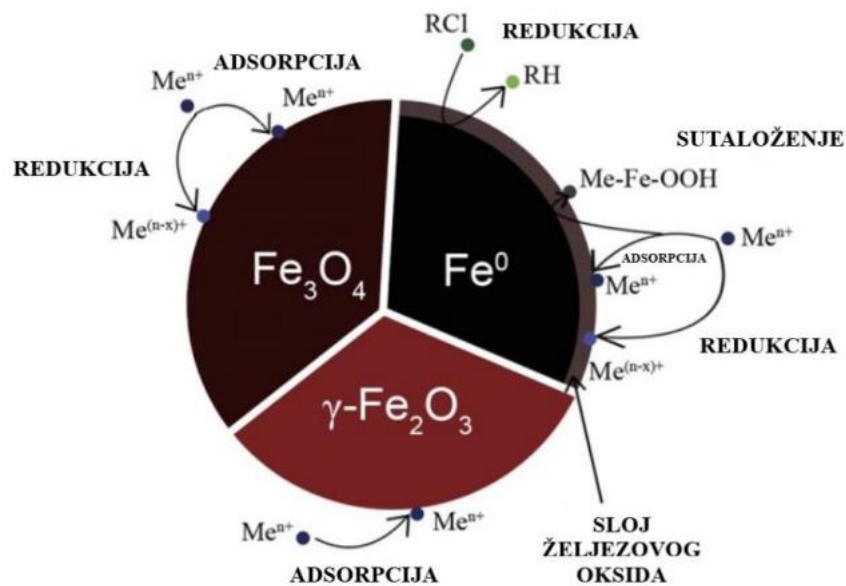
U prisutnosti u mnogim organskim kontaminantima (boje, pesticidi, fenoli..), otpadne vode su postale kao jedan od glavnih izvora onečišćenja. Onečišćivala negativno utječu na ljudsko zdravlje te život u vodi. Prilikom korištenja jedinstvenih tehnologija za pročišćavanje otpadnih voda organska je onečišćivala izuzetno teško ukloniti. Nanomaterijali su se koristili u velikom broju istraživanja za pročišćavanje voda putem nanosorpcije. Magnetska nanosorpcija je najprikladniji mehanizam za uklanjanje onečišćujućih tvari otpadnih voda.

3.3.2 Uklanjanje onečišćenja pomoću Nzvi

Mnoga laboratorijska istraživanja i primjena Nzvi pokazala su da je to vrlo efikasna tehnologija sanacije. Čestice Nzvi koje imaju veličinu manju od 20 nm uglavnom se koriste za tretiranje širokog raspona zagađivača vode, kao što su to organske klonirane tvari iz podzemnih voda, teški metali i aromatski klorirane tvari iz industrijskih otpadnih voda. Čestice Nzvi dodane su u otopinu Hg (II) koja ima koncentraciju od 40 mg/L i uklonili su 98 % Hg (II) iona nakon 2 minute. Takva brzina uklanjanja bilo je prilično velika za uklanjanje teških metala u obradi vode. Zbog toga se i Nzvi smatra jednim od reagensa koji najviše obećavaju za brzo čišćenje okoliša. Čestice Nzvi imaju klasičnu strukturu jezgra-ljuska se sastoji od nemetalne oksidne ljuske debljine nekoliko nanometara koja okružuje metalno željezo. Željezna jezgra je izvor elektrona s redukcijskim karakteristikama. Tanka ljuska željeznog oksida može unaprijediti adsorpciju zagađivača koja prolazi kroz elektrostatsku interakciju i površinskog kompleksiranja. Nakon što se provede nuklearna reakcija vode i oksidacije kisika, metalno željezo se troši, a Nzvi se uglavnom pretvara u C-FeOOH koji je pomiješanom sa malo dozom Fe₃O₄ i C-Fe₂O₃. Ioni željeza se šire prema van, stvarajući ljusku od željeznog oksida koja se postupno urušava i postaje igličasta struktura. Iako se Nzvi oksidira i dalje postoje nedostaci koji rezultiraju slabom učinkovitošću adsorpcije u kanalizaciji. Prema tome su u budućnosti potrebna daljnja istraživanja kako bi se prevladao nedostatak. Čestice Nzvi ne samo da mogu biti potencijalni adsorbens za otpadnu

vodu, već se mogu koristiti i kao prenosilac. Zbog svih navedenih razloga Nzvi je jako dobar materijal za obradu vode.[21]

Slika 11 opisuje način na koji nZVI u jezgri osigurava redukciju onečišćenja. Oksidni sloj osigurava mjesta za sorpciju, a adsorpcija se vrši na površini željeznih oksida (Fe_3O_4 i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dok nam Fe_3O_4 predstavlja redukciju.

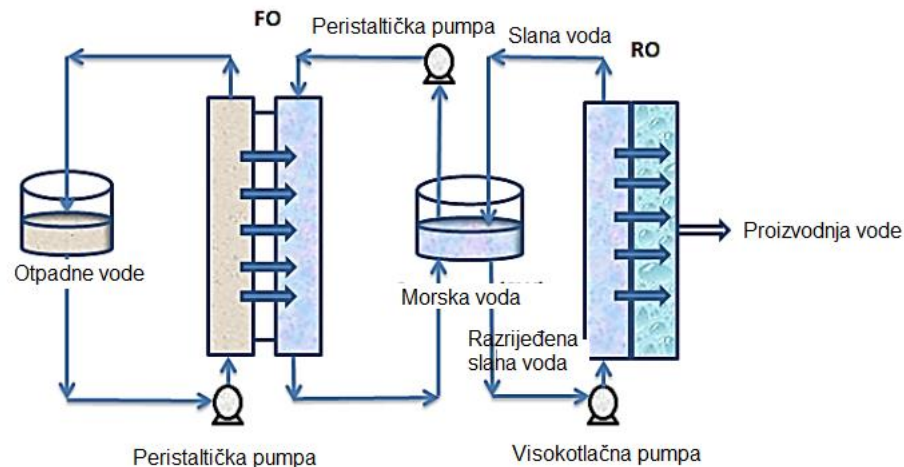


Slika 11. Shematski model magnetskih nanočestica (Nzvi,..) [1].

3.3.3 Pročišćavanje otpadnih voda

Otpadne vode su ozbiljno utjecale na život. Pročišćavanje otpadnih voda je praktično pitanje koje se ne može izbjeći te su za pročišćavanje otpadnih voda korištene različite metode. Unatoč tome, zbog izvrsnih svojstva magnetskih nanomaterijala (magnetizam), upotreba magnetskih nanomaterijala za liječenje je postala fokus istraživanja. Magnetske nanočestice pokazuju izvrstan kapacitet adsorpcije metilenskog modrila i mogu se koristiti za uklanjanje boje u obradi otpadnih voda. Na Slici 12 prikazana je pojednostavljena uspostava FO (forward

osmosis)-RO (reverse osmosis) za uspostavljeno istodobno pročišćavanje otpadnih voda i desalinizaciju morske vode. Iz perspektive adsorpcijskog učinka, magnetske nanočestice su obećavajuće sredstvo u čvrstoj fazi [22].



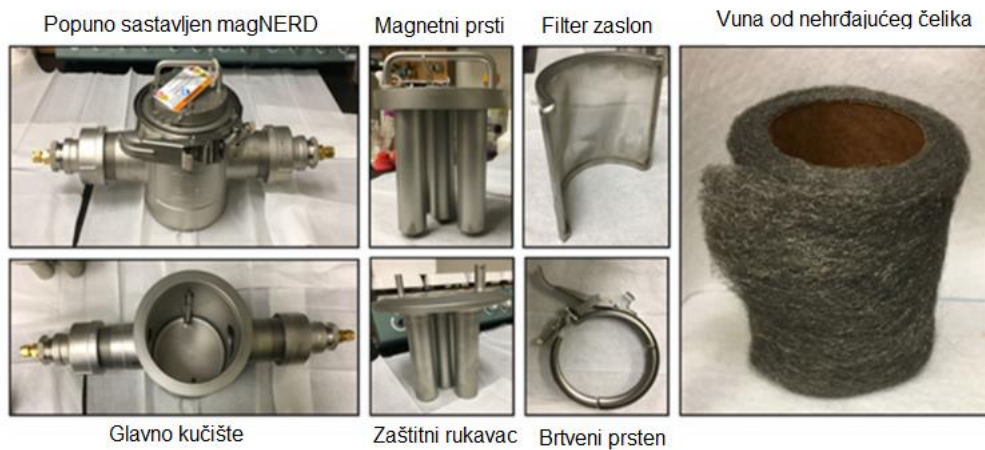
Slika 12. Hibridni FO i RO sustav za istovremenu desalinizaciju morske vode i pročišćavanja otpadnih voda.[23]

3.4 Sustav magnetskog hvatanja (MagNERD)

MagNERD jedinica sastoji se od pet dijelova(nehrđajući čelik Super B – 2 Model Trap) : 1) glavno kućište, 2) magnetski prstiju od 5 stupaca, 3) zaštitna čahura od nehrđajućeg čelika za magnetske prste, 4) brtveni prsten, 5) sitni mrežasti filter. Sveukupni aparat na Slici 13. posjeduje maksimalan volumen tekućine od 1,11 L. Kako bi se održao njihov integritet, pet magnetskih grana držano je unutar zaštitnog omotača. Brtveni prsten koristio se za brtvljenje sa glavnim kućištem i sprječavanje curenja. U određenim ispitivanjima, vuna od nehrđajućeg čelika (

promjer žice od 50 mikrometara, klasa 434 nehrđajući čelik) bio je omotan oko svake grane po cijelom opsegu reaktora[13].

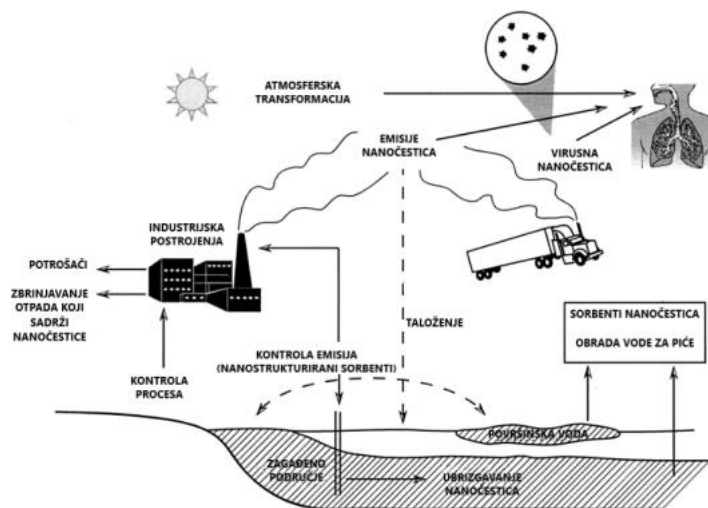
Na Slici 13 prikazan je uređaj za obnavljanje magnetskih nanočestica (magNERD) koji je korišten i razvijen za odvajanje, hvatanje i ponovnu upotrebu supermagnetskog Fe_3O_4 . Učinkovito uklanja Fe_3O_4 u obliku nanoprahova pri visokim koncentracijama većih od 95 % (500 ppm), pod procesnim relevantnim brzinama protoka [20].



Slika 13. Prikaz uređaja za obnavljanje magnetskih nanočestica (magNERD) s prikazanim i označenim komponentama. [20]

4. NEGATIVNI ASPEKTI MAGNETNIH NANOČESTICA NA OKOLIŠ

Nenamjerno ispuštanje nanočestica u okoliš može dovesti do nepoznatih posljedica (npr. nanomedicina kao nova klasa otrova). Čestice u rasponu od 1 do 10 um imaju najduže vrijeme boravka u atmosferi. Nanočestice imaju kratko vrijeme zadržavanja zbog svoje brze difuzije i taloženje na površinama, koagulacije s većim česticama i isparavanju njihovih poluhlapljivih komponenti. Unatoč tome, nanočestice koje su vezane za čestice načina nakupljanja ostaju u atmosferi uglavnom onoliko dugo koliko čestice načina nakupljanja i sudjelovanja u atmosferskoj kemiji i fizici. Jakob i dr. su izvijestili o specifičnoj površini dizela, gdje su čestice ispušnih plinova bile od 1 do 100 m²/g, a to odgovara specifičnoj površini ugljika od 30 nm. To govori o tome da sva površina pojedinačne primarne čestice koje čine agregate je dostupan i za površinske interakcije (reakcija i adsorpcija). Optička svojstva čestica utječu na atmosfersku vidljivost i zaprljanosti zgrada. Dizelske čestice mogu snažno apsorbirati svjetlost zbog svog sadržaja crnog ugljika, a to može pridonijeti globalnom zatopljenju. Nanočestice nisu učinkoviti raspršivači svjetlosti, jer su manji od spektra vidljive svjetlosti od 400-700 nm. Nakon što se projektirani nanomaterijali ispuštaju u okolišu, njihov je transport kritični parametar procjena složenosti. Sustavi koji izazivaju zabrinutost uključuju podzemne vodonosnike i postrojenja za pročišćavanje vode filtera. Poželjno je imati nisku pokretljivost za nanomaterijale koji se ne namjeravaju ispustiti, ali visoka mobilnost je poželjna za nanomaterijale koji su dizajnirani da se rasprše u okoliš. [24]



Slika 14. Shematski dijagram koja nam prikazuje nanočestice u okolišu. (17)

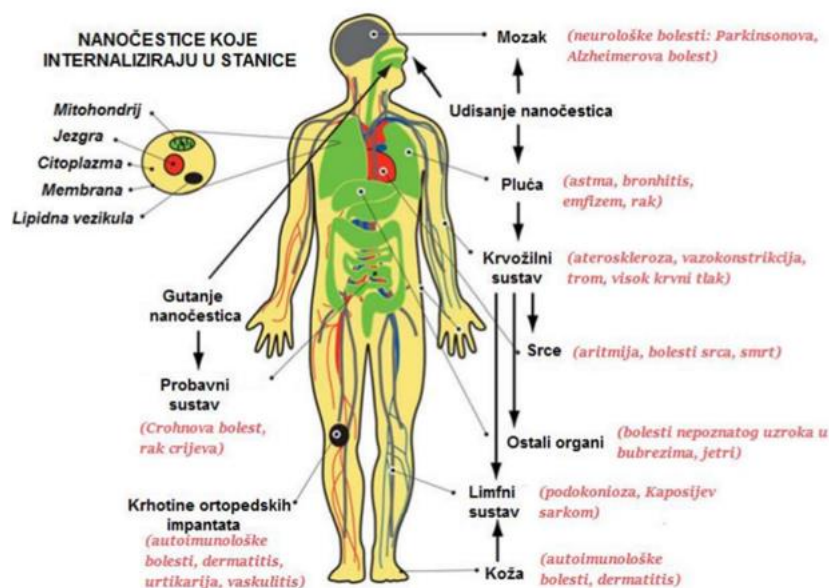
4.1 Utjecaj na okoliš

Nedavna istraživanja pokazala su da nanočestice koje su u obliku otpada ispuštene u okoliš, mogu imati ključan negativan zdravstveni utjecaj na morske organizme. Slučajno ispuštanje nanočestica u okoliš može dovesti do nepoznatih posljedica. Čestice u rasponu od 1 do 10 μm imaju najduži boravak u atmosferi, a nanočestice imaju kratko vrijeme zadržavanja zbog svoje brze difuzije i taloženja na površinama. Nanočestice nisu raspršivači svjetlosti, jer su mnogo manji od spektra vidljive svjetlosti 400-700 nm.[25] Kada se razmatra upotreba magnetnih nanočestica za buduće primjene u zdravstvu, toksičnost je glavno zabrinjavajuće područje. Istraživanja o toksičnosti u većini slučajeva razmatraju štetne učinke u smislu fizikalnih, kemijskih i bioloških agensa kod testiranih životinja i u okolišu. Može se očekivati da će upotreba nanomaterijala i magnetnih nanočestica u sanaciji otpadnih voda imati određene posljedice. Korištenjem magnetnih nanočestica u pročišćavanju otpadnih voda također ostavlja mogućnost da magnetni nanomaterijali ostanu u vodi zbog njihove male veličine, naknadno ulaze u ljudsko tijelo i uzrokuju toksičnost. Mnogi od nanomaterijala mogu uzrokovati toksičnost na okoliš, a to može utjecati i na ljudsko zdravlje. Možemo zaključiti da većina toksičnih učinaka uzrokovana izlaganjem raznih vrsta

magnetnih nanomaterijala uključuju stvaranje reaktivnih vrsta, učinak na mitohondrije i kancerogenih učinaka. [26]

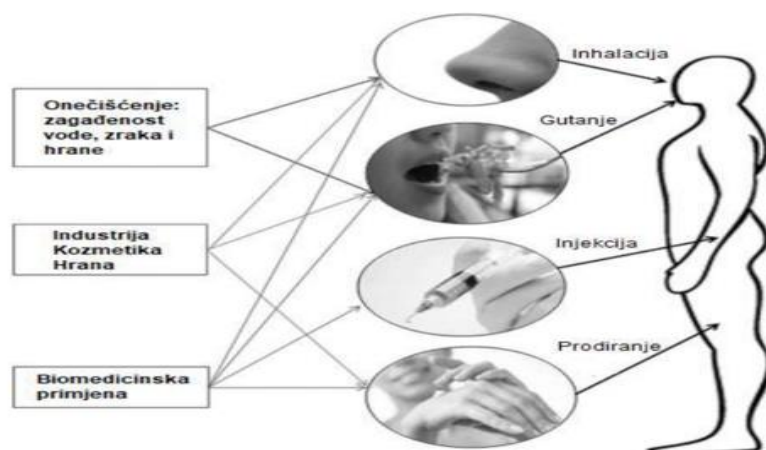
4.2 Negativni učinci nanočestica na ljudsko zdravlje

Istraživanja o toksičnosti nanočestica za ljudsko zdravlje započele su 2000-ih. Od tada su istraživači proveli istraživanja kako bi procijenili potencijalne štetne učinke izloženosti nanočestica na različite organe (pluća, jetra, bubrege i mozak). Istraživanja su pokazala da nanočestice mogu ući u tijelo udisanjem, gutanjem i kontaktom s kožom, uzrokujući oštećenje stanica i tkiva. Nedavna istraživanja usmjerila su se na razumijevanje mehanizma toksičnosti nanočestica i identificiranje čimbenika koji pridonose njihovim štetnim utjecajima. Jedan od glavnih otkrića je da su veličina, oblik, površina i kemijski sastav nanočestica ključne odrednice njihove toksičnosti. Naime, interakcija nanočestica s biološkim sustavima kao što su proteini, enzimi i DNK mogu utjecati na njihovu toksičnost. Sljedeći korak u istraživanju toksičnosti nanočestica je razvoj strategije za ublažavanje rizika povezanih s izloženošću nanočesticama. Osim toga, potrebna su dodatna istraživanja kako bi se razumjeli dugoročni učinci izloženosti nanočestica na ljudsko zdravlje i okoliš. Glavni put nanočestica u ljudsko tijelo je kroz gastrointestinalni trakt (hrana), pluća i kožu. Nakon ulaska nanomaterijala u ljudski organizam može doći do raznih bolesti i to je prikazano na slici 15. Površinska svojstva nanočestica uglavnom određuju njihovu raspodjelu u tijelu. Izloženost zraku s visokim sadržajem može uzrokovati probleme s disanjem ili smanjivanje kardiovaskularne funkcije.



Slika 15 Bolesti koje nastaju u ljudskom organizmu uzrokovane nanočesticama.[21]

Dišni sustav je opći naziv za niz organa koji izmjenjuju plinove između ljudskog tijela i vanjskog zraka, uključujući nos, ždrijelo, grkljan, dušnik i pluća koja se sastoje od velikog broja krvnih žila, limfnih žila i drugih tkiva. Na mnogo pokušaja i načina nanomaterijali mogu dospjeti u tijelo kao što je prikazano na slici 16. Taloženje nanočestica u dišnom sustavu ovisi o njihovoj veličini, obliku te o površinskom i kemijskom sastavu. Općenito, veća je vjerojatnost da će se manje nanočestice taložiti u donjim dišnim putevima, gdje mogu stupiti u interakciju s plućnim stanicama. Taloženje nanočestica u dišnom sustavu ovisi o njihovoj veličini, obliku te o površinskom i kemijskom sastavu. Općenito veća je vjerojatnost da će se manje nanočestice taložiti u donjim dišnim putevima, gdje mogu stupiti u interakciju s plućnim stanicama. Osim toga, oblik čestica također utječe na njihovo taloženje, pri čemu izdužene čestice imaju veću vjerojatnost taloženja u dišnom sustavu u usporedbi s kuglastim česticama.



Slika 16. Načini ulaska nanomaterijala u ljudski organizam [19]

4.3 Nanotoksikologija

Iako je mala veličina čestica ono što nanotehnologiju čini tako korisnom, ona je jedna od glavnih čimbenika koja ih može učiniti opasnim za ljudsko zdravlje. Zbog svojih vrlo posebnih magnetskih svojstava te njihove veličine u nanorazmjeru, magnetske nanočestice predstavljaju ogroman problem za ljudsko zdravlje zbog potencijalnih biološki opasnih učinaka. Neki od glavnih čimbenika koji utječu na magnetske čestice su : veličina čestica, površinski naboj, kemijski sastav i oblik. Magnetske nanočestice najviše se koriste u biomedinskim upotrebama (magnetna rezonanca i tretmani hipertermijom) zbog svojih fizičko – kemijskih svojstava.

Nanočestice željeznog oksida, poput magnetita (Fe_3O_4) i magnetita (Fe_2O_3) imaju veliku važnost biomedicinske i industrijske primjene. Posebna briga kod nanotehnologije je jedinstvena vrsta toksičnosti zbog izmjene površina. Oksidativni stres uzrokovan slobodnim radikalima koje stvara interakcija čestica sa stanicama može dovesti do stanične smrti.

5. ZAKLJUČAK

Magnetne nanočestice su čestice u nanodimenzijama koje imaju vrlo visoku specifičnu površinu. Zbog tih svojstava nemaju široku primjenu u zaštiti okoliša, detekciji onečišćivala u okolišu te u nizu drugih područja.

Nekoliko je glavnih postupaka sinteze magnetnih nanočestica, koji se razlikuju po složenosti, efikasnosti sinteze i utjecaja na okoliš. Potrebno je razvijati nove postupke i metode sa što zelenijim značajkama.

Magnetske nanočestice mogu služiti kao adsorbens za onečišćivala u vodi te zbog svojeg magnetičnosti mogu brzo i efikasno ukloniti uz vodenog medija.

Iako je potencijal upotrebe magnetnih nanočestica za remedijaciju okoliša velik, postoje i negativni aspekti njihovog potencijalnog utjecaja na okoliš i zdravlje čovjeka.

Zbog toga je potrebno voditi računa o savjesnom korištenju tehnologije magnetnih nanočestica radi kontroliranog izlaganja njihovom utjecaju, uz maksimalno iskorištavanje njihovih izvrsnih svojstava.

6. LITERATURA

- [1] S. C. N. Tang and I. M. C. Lo, "Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications," May 15, 2013, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.watres.2013.02.039.
- [2] M. J. Ansari, M. M. Kadhim, B. A. Hussein, H. A. Lafta, and E. Kianfar, "Synthesis and Stability of Magnetic Nanoparticles," Jun. 01, 2022, *Springer*. doi: 10.1007/s12668-022-00947-5.
- [3] R. Kaur, A. Hasan, N. Iqbal, S. Alam, M. K. Saini, and S. K. Raza, "Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: A review," 2014, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/jssc.201400256.
- [4] V. Chaudhary and R. Chaudhary, "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Functionalization, and Applications," 207AD. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/329774276>
- [5] S. Liu, B. Yu, S. Wang, Y. Shen, and H. Cong, "Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles," Jul. 01, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cis.2020.102165.
- [6] J. Vidal-Vidal, J. Rivas, and M. A. López-Quintela, "Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 288, no. 1–3, pp. 44–51, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.04.027.
- [7] D. Maity, S. G. Choo, J. Yi, J. Ding, and J. M. Xue, "Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route," *J Magn Magn Mater*, vol. 321, no. 9, pp. 1256–1259, May 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.11.013.
- [8] S. Shukla, R. Khan, and A. Daverey, "Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles, and their applications in wastewater treatment: A review," Nov. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.eti.2021.101924.
- [9] A. C. Anselmo and S. Mitragotri, "Impact of particle elasticity on particle-based drug delivery systems," Jan. 01, 2017, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.addr.2016.01.007.
- [10] S. Laurent *et al.*, "Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications," *Chem Rev*, vol. 108, no. 6, pp. 2064–2110, Jun. 2008, doi: 10.1021/cr068445e.
- [11] M. J. Ansari, M. M. Kadhim, B. A. Hussein, H. A. Lafta, and E. Kianfar, "Synthesis and Stability of Magnetic Nanoparticles," Jun. 01, 2022, *Springer*. doi: 10.1007/s12668-022-00947-5.
- [12] C. D. Powell *et al.*, "Magnetic nanoparticle recovery device (MagNERD) enables application of iron oxide nanoparticles for water treatment," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 22, no. 2, Jan. 2020, doi: 10.1007/s11051-020-4770-4.
- [13] A. A. Hernández-Hernández, G. Aguirre-Álvarez, R. Cariño-Cortés, L. H. Mendoza-Huizar, and R. Jiménez-Alvarado, "Iron oxide nanoparticles: synthesis, functionalization, and

- applications in diagnosis and treatment of cancer," Nov. 01, 2020, *Springer*. doi: 10.1007/s11696-020-01229-8.
- [14] M. J. Ansari, M. M. Kadhim, B. A. Hussein, H. A. Lafta, and E. Kianfar, "Synthesis and Stability of Magnetic Nanoparticles," Jun. 01, 2022, *Springer*. doi: 10.1007/s12668-022-00947-5.
- [15] A. Ali *et al.*, "Review on Recent Progress in Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Diverse Applications," Jul. 13, 2021, *Frontiers Media S.A.* doi: 10.3389/fchem.2021.629054.
- [16] K. Zhang, X. Song, M. Liu, M. Chen, J. Li, and J. Han, "Review on the Use of Magnetic Nanoparticles in the Detection of Environmental Pollutants," Sep. 01, 2023, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/w15173077.
- [17] K. Zhang, X. Song, M. Liu, M. Chen, J. Li, and J. Han, "Review on the Use of Magnetic Nanoparticles in the Detection of Environmental Pollutants," Sep. 01, 2023, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/w15173077.
- [18] L. Mohammed, H. G. Gomaa, D. Ragab, and J. Zhu, "Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review," Feb. 01, 2017, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.partic.2016.06.001.
- [19] C. D. Powell *et al.*, "Magnetic nanoparticle recovery device (MagNERD) enables application of iron oxide nanoparticles for water treatment," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 22, no. 2, Jan. 2020, doi: 10.1007/s11051-020-4770-4.
- [20] Y. Zhu *et al.*, "Behavior, remediation effect and toxicity of nanomaterials in water environments," Jul. 01, 2019, *Academic Press Inc.* doi: 10.1016/j.envres.2019.04.014.
- [21] S. Liu, B. Yu, S. Wang, Y. Shen, and H. Cong, "Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles," Jul. 01, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cis.2020.102165.
- [22] E. O. Ezugbe and S. Rathilal, "Membrane technologies in wastewater treatment: A review," May 01, 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/membranes10050089.
- [23] C. Y. Wu, "Nanoparticles and the environment," *J Air Waste Manage Assoc*, vol. 55, no. 6, pp. 708–746, 2005, doi: 10.1080/10473289.2005.10464656.
- [24] C. Y. Wu, "Nanoparticles and the environment," *J Air Waste Manage Assoc*, vol. 55, no. 6, pp. 708–746, 2005, doi: 10.1080/10473289.2005.10464656.
- [25] S. Shukla, R. Khan, and A. Daverey, "Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles, and their applications in wastewater treatment: A review," Nov. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.eti.2021.101924.