

# Primjena ferrofluida u odstranjivanju mikroplastike iz voda

---

Oštrić, Darija

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:290429>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Darija Oštrić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, veljača 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I  
TEHNOLOGIJEPOVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE  
ISPITE

Kandidatkinja Darija  
Oštrić

Predala je izrađen diplomski rad dana: 20.  
veljače2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. sc. Vladimir Dananić, Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Sveučilište u Zagrebu  
Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u  
Zagrebu  
Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Sveučilište u Zagrebu (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu  
diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 23. veljače 2023

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE SVEUČILIŠNI  
DIPLOMSKI STUDIJ

Darija Oštrić

PRIMJENA FEROFLUIDA U ODSTRANJIVANJU  
MIKROPLASTIKE IZ VODA

DIPLOMSKI RAD

**Voditelj rada:** izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić,

Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović,

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, zamjena

Zagreb, veljača 2023.

*Želim se zahvaliti mentoru izv. prof. dr. sc. Vladimiru Dananiću koji mi je uvelike pomogao sa savjetima u izradi ovog diplomskog rada. Zahvaljujem Vam se i na trudu kojeg ulažete u radu sa studentima te na uvijek otvorenim vratima i spremnosti da pružite pomoć.*

*Zahvalila bih se i svojoj obitelji i prijateljima koji su uvijek bili uz mene te su mi pomogli u izazovnim trenucima.*

# SAŽETAK

U posljednje je vrijeme pojava mikroplastičnih čestica pod sve većim povećalom javnosti. Mikroplastika se nikada neće u potpunosti razgraditi, a negativno utječe na okoliš, ljudsko zdravlje te zdravlje drugih živih bića. Naime probavni sustav organizma ne može probaviti mikroplastiku što predstavlja rizik za ekosustav. Mikroplastika na sebe može vezati kemikalije iz okoliša, kao i bakterije i mikrobe koji potom mogu stvoriti biofilm. Upravo bi se zbog toga problem mikroplastike trebao ozbiljno shvatiti jer dođe li mikroplastika do ljudskog organizma ondje može otpustiti toksične spojeve kao i mikrobe koji su u njoj vezani, oštećujući time i ljudsko zdravlje.

Kako bi se mikroplastika uklonila postoji nekoliko rješenja od kojih je u ovom radu predstavljena ekstrakcija mikroplastike ferofluidima. Ferofluidi predstavljaju vrlo snažnu magnetizirajuću tekućinu sastavljenu od tekućeg medija koji sadrži čvrste magnetske čestice vrlo male veličine, koloidno raspršene u tekućini nosača. Uklanjanje mikroplastike ferofluidima vrlo je efikasno jer se čak i najmanje čestice mikroplastike mogu vezati na ferofluid te se potom pomoću magneta mogu odstraniti. U ovom je radu korišten ferofluid na bazi sintetskog ulja te šest otopina mikroplastičnih čestica (polistirena (PS) i polivinil klorida (PVC)) u rasponu veličine od nešto manje od 300  $\mu\text{m}$  do 500  $\mu\text{m}$ . Dokazano je da je tehnika uklanjanja mikroplastike ferofluidom učinkovita i brza. Čestice polistirena imale su općenito bolju učinkovitost uklanjanja od čestica polivinil klorida. Također je ustvrđeno da se veće čestice od 355-500  $\mu\text{m}$  bolje ekstrahiraju od manjih čestica manje od 300  $\mu\text{m}$ .

**Ključne riječi:** mikroplastika, ferofluidi, zaštita okoliša

# ABSTRACT

Recently, the appearance of microplastic particles has come under increasing public scrutiny. Microplastics cannot be completely decomposed, and they have a negative impact on the environment, human health, and the health of other living beings. Namely, the digestive system of the organism cannot digest microplastics, which represents a health risk for the ecosystem. Microplastics can bind chemicals from the environment, as well as bacteria and microbes that then create a biofilm. It is precisely for this reason that the problem of microplastics should be taken seriously, because if microplastics reach the human body, they can release toxic compounds as well as the microbes bound in it, damaging human health.

In order to remove microplastics, there are several solutions, of which the extraction of microplastics with ferrofluids is presented in this paper. Ferrofluids represent a very strong magnetizing liquid composed of a liquid medium, containing solid magnetic particles of very small size, colloidally dispersed in a liquid carrier. The removal of microplastics with ferrofluids is very effective because even the smallest particles of microplastics can bind to the ferrofluid and be removed using a magnet. In this work, ferrofluid based on synthetic oil and six solutions of microplastic particles (polystyrene (PS) and polyvinyl chloride (PVC)) in the size range from slightly less than 300  $\mu\text{m}$  to 500  $\mu\text{m}$  were used. The microplastic removal technique with ferrofluid has been proven to be effective and fast. Polystyrene particles had generally better removal efficiency than polyvinyl chloride particles. It was also found that larger particles of 355-500  $\mu\text{m}$  are easier to extracted than smaller particles of less than 300  $\mu\text{m}$ .

**Keywords:** microplastics, ferrofluids, environmental protection

# SADRŽAJ

|  |           |
|--|-----------|
| 1. UVOD.....   | 1         |
| 2. OPĆI DIO .....  | 2         |
| <b>2.1 Mikroplastika .....</b>   | <b>2</b>  |
| <b>2.1.1. Degradacija mikroplastike .....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>2.1.2. Uklanjanje mikroplastike .....</b>   | <b>5</b>  |
| <b>2.2. Ferrofluidi .....</b>  | <b>6</b>  |
| <b>2.2.1. Ferrofluidi sa surfaktantima .....</b>   | <b>7</b>  |
| <b>2.2.2. Ionski ferrofluidi (IFF) .....</b>   | <b>8</b>  |
| <b>2.2.3. Stabilnost koloida .....</b>   | <b>9</b>  |
| <b>2.2.4. Mehanizmi rotacije magnetskih momenata .....</b>                                     | <b>13</b> |
| <b>2.2.5. Karakteristike ferrofluida .....</b>   | <b>15</b> |
| <b>2.2.6. Sinteza ferrofluida.....</b>   | <b>17</b> |
| <b>2.2.7. Kako čestice ostaju dispergirane u otopini?.....</b>                                 | <b>18</b> |
| <b>2.2.8. Stabilnost ferrofluida .....</b>   | <b>20</b> |
| <b>2.2.9. Promjena faze.....</b>   | <b>22</b> |
| <b>2.2.10. Modifikacija ferrofluida .....</b>  | <b>23</b> |
| <b>2.3. Ferrofluidi korišteni u ekstrakciji mikroplastike .....</b>                            | <b>23</b> |
| <b>2.3.1. Efekt volumena ulja.....</b>   | <b>28</b> |
| <b>2.3.1 Utjecaj količine željeznog oksida.....</b>  | <b>29</b> |
| <b>2.3.3. Fizikalne i kemijske karakteristike ferrofluida .....</b>                            | <b>31</b> |
| <b>2.3.4. Ekstrakcija, identifikacija i kvantifikacija mikroplastike iz otpadne vode .....</b> | <b>31</b> |
| <b>2.4. Analize korištene za proučavanje mikroplastike .....</b>                               | <b>32</b> |
| <b>2.4.1. FTIR analiza .....</b>   | <b>32</b> |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....   | 33        |
| <b>3.1 Metodologija.....</b>   | <b>33</b> |
| <b>3.3.1. Priprema vodene otopine s česticama mikroplastike .....</b>                          | <b>34</b> |
| <b>3.3.2. Priprema ferrofluida te njegova primjena u ekstrakciji mikroplastike.....</b>        | <b>35</b> |
| <b>3.3.3. Analiza mikroplastike u vodenom mediju.....</b>                                      | <b>36</b> |
| 4. REZULTATI I DISKUSIJA .....   | 38        |
| 5. ZAKLJUČAK .....   | 43        |
| 6. LITERATURA.....   | 45        |



# 1. UVOD

Po prvi je puta u oceanima plastika zapažena 1970-ih čemu tada ni javnost, ni znanstvenici nisu pridavali veliko značenje. Kako su godine prolazile plastika se sve više akumulirala u raznim ekosustavima. Interes za zaštitom okoliša od plastike porastao je nakon što je većina istraživanja pokazala da je plastika toksična. Raznovrsnost plastičnih materijala te njihovih pozitivnih karakteristika poput jačine i lakoće materijala, prozirnosti, bio-inertnosti te niske cijene, čini ih vrlo poželjnim na tržištu. <sup>[1]</sup> Problem plastike prisutan je od 1960-ih te se proizvodnja plastike povećala sa 2 milijuna tona na 300 milijuna tona godišnje. <sup>[2]</sup> Plastika dolazi u raznim oblicima te ima razne karakteristike ovisno o vrsti, a općenito je sačinjavaju organski polimeri, od kojih su najzastupljeniji polietilen (PE), poli(etilen-tereftalat) (PET) polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC) <sup>[3]</sup>.

Pod utjecajem raznih čimbenika poput vjetra i sunca plastika se može degradirati na manje čimbenike koji se nazivaju mikroplastika. Razgradnja mikroplastike je minimalna te jednom kada dospije u okoliš tamo dugoročno ostavlja ljudski trag. <sup>[4]</sup> Zbog svoje neprimjetnosti te štetnih svojstava predstavlja sve veći rizik u zaštiti okoliša. U cilju očuvanja morskog okoliša te ljudskog zdravlja obraća se sve više pozornosti na njezinu prisutnost i pojavu u morima, oceanima te općenito u vodi za piće. Naime mikroplastika koja je sve prisutnija u okolišu nikada se ne može u potpunosti razgraditi. Mikroplastika u okoliš dopijeva na razne načine kao što je trošenje automobilskih guma, propadanje površina sačinjenih od plastike (umjetna trava, polimerne boje) te iz raznih izvora kao što su tvornice, kućanstva (npr. pranjem rublja) i raznih industrijskih pogona. <sup>[5]</sup> Mikrozrnca te plastične palete koje se koriste u proizvodima za osobnu njegu te kozmetiku uzrokuju zagađenja tvorničkih otpadnih voda kroz postrojenja za pročišćivanje i pražnjenje. Mikroplastika također nastaje dekompozicijom većih plastičnih predmeta te dopijeva u okoliš uključujući mora i izvore. Na podmorski živi svijet mikroplastika ima negativan utjecaj jer može otrovati živa bića te utjecati na rad njihova organizma. Nadalje hranidbenim lancem mikroplastika također dopijeva i u naše organizme konzumacijom morskih plodova ili putem izvorske vode. Mikroplastika može ekstrahirati otrovne spojeve iz prirode te ako kao takva dospije u ljudsko tijelo može izazvati oksidativni stres na organizam. <sup>[1]</sup>

Još uvijek ne postoji idealno rješenje u pročišćavanju voda od mikroplastike, međutim jedan je od pokušaja primjena ferrofluida. Nedavno je 18. godišnji Fionn Ferreira otkrio kako se mikroplastika može ekstrahirati u ulje uz pomoć ferrofluida. <sup>[7]</sup> Ferrofluidi su otopine magnetskih nanočestica te se mogu kontrolirati vanjskim magnetskim poljem. Predstavljaju vrlo snažnu magnetizirajuću tekućinu sastavljenu od tekućeg medija koji sadrži čvrste magnetske čestice nano veličine, koloidno raspršene u tekućini nosača. <sup>[6,9]</sup>

Kako bi se razriješio problem mikroplastike potrebno je primijeniti određene metode njezina uklanjanja iz okoliša. Činjenica jest da je većina mikroplastičnih čestica hidrofobna pa se one mogu privući na ulje ferrofluida te pomoću magnetskih nanočestica prisutnih u ferrofluidu, one se mogu ukloniti. <sup>[8,9]</sup>

## 2. OPĆI DIO

### 2.1 Mikroplastika

Mikroplastika je zagađivač koji potječe od ljudske nepažnje te se nakuplja u oceanima posljednjih nekoliko desetljeća. Istraživanja su pokazala da plastika uzorkovana sa površine mora te sa pijeska potječe od raznih smola te od raspadnutih plastičnih proizvoda. <sup>[1]</sup>

Mikroplastika je definirana od nekolicine znanstvenika, oni koji su je među prvima spomenuli i opisali su Gregory i Andrady 2003. godine. Oni su opisali mikroplastiku kao jedva vidljive čestice koje će proći kroz sito od 500  $\mu\text{m}$ , ali ih zadržava sito od 67  $\mu\text{m}$ . Kasnije 2008. i 2009. mikroplastika je definirana veličinom koja ne prelazi 5 mm. Najčešće prisutne čestice mikroplastike u oceanima su one raspona od par  $\mu\text{m}$  do 500  $\mu\text{m}$ . Jedan od većih problema s mikroplastikom jest taj da ona apsorbira postojeće organske zagađivače (eng. persistent organic pollutants (POPs)) koji se općenito nalaze u morskim vodama. Hidrofobnost POP-a olakšava im vezanje na mikroplastiku te se tako mogu prenijeti u morske organizme. <sup>[1]</sup>

Mikroplastika (MP) predstavlja komadiće plastike od otprilike 5 mm ili manje koji su nastali kao krajnji produkt degradacije polimernog otpada. Manjak recikliranja, unaprjeđenje proizvodnih procesa te nedostatak opreza pri zbrinjavanju otpada uzrok su pojavi nove vrste

plastike – mikroplastike. Njezina prisutnost u živom svijetu predstavlja sve veći problem, a također se može pronaći i u izvorskim vodama, kišnici te hrani i piću poput alkohola, meda, šećera i soli. Mikroplastika ima specifična kemijska i fizikalna svojstva, a dijeli se na primarnu i sekundarnu mikroplastiku. Primarna se mikroplastika odnosi na plastiku koja je u okoliš ispuštena direktno u njezinom originalnom obliku. Ta je vrsta mikroplastike načinjena takvom s namjerom, odnosno upravo zbog svojih određenih karakteristika (one su na mikro razini drukčije od onih na makro razini). Neka od karakterističnih svojstava mikroplastike su otpornost, abrazivnost i rigidnost. Sekundarna vrsta mikroplastike posljedica je degradacije određenih polimera poput plastičnog otpada, boca i vreća, uslijed izlaganja okolišu. Pod utjecajem sunca, atmosfere i morske vode većina se plastičnog otpada razloži na mikroplastiku.<sup>[10]</sup>

Mikroplastika se koristi u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji kao i u agrikulturi, deterdžentima, premazima, u konstrukciji te obradama voda. Gotovo trećina sve plastike sa zemlje preko rijeka završi u oceanima. Organizmi koji se nalaze u moru često zamjenjuju mikroplastiku za hranu te je konzumiraju. Jedan od načina na koji mikroplastika također završi u vodama jest putem otpadnih abraziva i deterdženata te guma u kojima se nalazi kao konstituent. Degradacijom guma uz pomoć kiše mikroplastika završava i u našim odvodima.<sup>[10]</sup>

Na podmorski živi svijet mikroplastika ima negativan utjecaj jer toksično djeluje na organizam. Hranidbenim lancem mikroplastika također dopijeva i u naše organizme konzumacijom morskih plodova ili putem izvorske vode. Mikroplastika može ekstrahirati otrovne spojeve iz prirode te ako kao takva dopijeva u ljudsko tijelo može izazvati razne upale i bolesti. Kako je veličina filtera u obradi otpadnih voda ograničena, dio mikroplastike bježi u okoliš te se teško zaustavlja.<sup>[1]</sup>

Dok se pod čestice mikroplastike (MPs) podrazumijevaju čestice ne veće od 5 mm te ne manje od 100 ili 1000 nm (granica nije u potpunosti definirana), čestice koje jesu manje od 100 odnosno 1000 nm smatraju se nanoplastikom (NPs). Nanočestice mikroplastike vrlo teško otkriti u prirodi zbog njihove veličine, međutim MP su otkrivene u mnogim istraživanjima. Pozornost otkrivanja MPs usmjerena je na vodeni okoliš te je u određenim istraživanjima mikroplastika pronađena u postrojenjima za pitku vodu, njih čak više od 4000 čestica po litri. Sve posljedice mikroplastike (kao i nanaoplastike) i dalje nisu u potpunosti poznate, ali postoji mnogo istraživanja koja su potvrdila negativan utjecaj mikroplastike na živi morski

svijet. Pretpostavlja se također da su količine mikroplastike detektirane u okolišu nešto veće u stvarnosti, a porastom proizvodnje plastike količina čestica MPs u prirodi neće se smanjiti. Jedno od istraživanja MPs na ljudski organizam proučavala je kako se ljudske stanice ponašaju kada su u doticaju sa mikroplastikom. Uočeno je da MPs (polistirenske mikročestice od 10 µm te NPs od 40-250 nm) uzrokuju oksidativni stres u cerebralnim i epitelnim stanicama. Bitno je napomenuti da čestice mikroplastike zbog svoje veličine mogu adsorbirati hidrofobne organske zagađivače koji se mogu prenijeti na tkiva i organe živog bića. Takvi zagađivači mogu značajno utjecati na funkcije stanica te imati negativne posljedice na organizam. Iako utjecaj MPs na ljudski organizam još uvijek nije jasan, svakako se ne smije zanemariti činjenica da se mikroplastika nalazi u pitkoj vodi. <sup>[11,12]</sup>

Više se istraživanja bavilo proučavanjem mikroplastike u organizmima iz vodenog okoliša nego u samoj vodi bilo riječ o oceanima, rijekama ili jezerima. Međutim istraživanja koja jesu provedena u vodama pokazuju različite rezultate. Količina mikroplastike pronađena na raznim mjestima kreće se od 10 do 4000 čestica po litri. Takvi različiti rezultati ukazuju na to da količina mikroplastike značajno ovisi o mjestu uzorkovanja, ali isto tako može ovisiti i o načinu uzorkovanja, pripremi uzorka te analitičkoj metodi. Materijali od kojih su mikročestice najčešće bile sačinjene jest polietilen (PE) te polipropilen (PP). Ti su materijali najviše zastupljeni kao razni plastični proizvodi u kućanstvima, kao igračke, kao pakiranja za hranu i kozmetiku, kao vrećice i razni spremnici. Površinska je voda uz PE i PP sadržala i polietilen tereftalat (PET), polistiren (PS), polivinil klorid (PVC), poliester (PS), poliamid (PA), polikrilat (PAC)...<sup>[11,12]</sup>

### **2.1.1. Degradacija mikroplastike**

Degradacija je kemijski proces koji drastično smanjuje polimernu masu polimera što ga značajno oslabljuje. Kako se plastika troši dijelovi se pretvaraju u sitne komadiće odnosno prah. Ti manji, oku nevidljivi dijelovi mogu se dalje degradirati tako da se ugljik iz polimera pretvara u CO<sub>2</sub>.<sup>[1]</sup>

Degradacija se općenito dijeli na biodegradaciju (utjecaj živih organizama), fotodegradaciju (utjecaj svjetlosti), termooksidativnu degradaciju (polagana oksidacijska degradacija pri umjerenim temperaturama), hidrolizu (utjecaj vode) te termalnu degradaciju (utjecaj visokih temperatura) koja ne postoji kao okolišni degradacijski mehanizam. Kod uobičajenih

polimera, poput najlona, LDPE, HDPE te PP, UV-B dio sunčeve svjetlosti prvi inicira foto-oksidativnu razgradnju polimera. Degradacija se potom može nastaviti termooksidativnim procesom te se autokatalitički proces nastavlja sve dok je prisutan kisik. Prilikom degradacije u polimeru nastaju funkcionalne skupine s kisikom dok se molekularna masa spoja smanjuje. Biodegradacija i hidroliza nisu istaknuti u morskom okolišu. Iako su svi materijali više ili manje izloženi biodegradaciji, ona je značajno sporija od fotodegradacije. Degradacija plastike pod utjecajem UV zračenja mnogo je izraženija kod plastike koja se nalazi na obali ili u zraku od plastike koja se nalazi u moru. Slabija degradacija plastike u moru može se objasniti nižim temperaturama te nižom koncentracijom kisika u morskom okolišu. <sup>[1]</sup>

Na komadima plastike koji se nalaze na površini voda nastaje biofilm koji se zatim pretvara u površinu algi, a potom i u koloniju beskralježnjaka. Kinetika nastajanja biofilma ovisi o uvjetima u vodi te o vremenskim uvjetima (sezoni). Stvaranjem biofilma plastika postaje sve teže te ona može potonuti ispod površine mora. Plastika se potom ponovno može vratiti na površinu ako morski organizmi pojedu ostatke na plastici ili ako se biofilm sa površine odstrani pod utjecajem mora. Plastika tako može cirkulirati u moru što ja nazvano 'efektom klackalice'. Ponekada plastika toliko dobije na težini da potone sve do bentosa odnosno dna mora. <sup>[1]</sup>

Čak i vrlo smanjeni i krhki plastični dijelovi i dalje imaju vrlo visoku molekularnu težinu od desetaka tisuća grama po molu što ih i dalje čini nepogodnim za biodegradaciju. Uočeno je da se plastika ne može razgraditi čak ni pri molekularnoj masi od niskih 500 g/mol. Mikroorganizmi koji razgrađuju polimere nisu česti u prirodi stoga je plastika ne-biorazgrađiva. Celuloza i hitin koji su biopolimeri mogu biti razgrađeni. <sup>[1]</sup>

### **2.1.2. Uklanjanje mikroplastike**

Ne postoji idealno rješenje u pročišćavanju otpadnih voda od mikroplastike, međutim neki su od pokušaja objedinjavanje tehnologija za pročišćavanje otpadnih voda sa sustavom filtracija. Problem je visoka cijena te održavanje takvog sustava. Prilikom adsorpcije često se koristi aktivni ugljen koji unatoč dobroj efikasnosti također ima sve višu cijenu zbog skorog iscrpljivanja njegovih izvora u prirodi. Ultrafiltracija i koagulacije kvalitetne su metode za odstranjivanje organskih ostataka međutim nisu još uvijek prilagođene uklanjanju mikroplastike. Obloži li se mikroplastika željeznim česticama ona se može ekstrahirati

magnetom. Upravo je ta metoda jedna od efektivnijih metoda jer je učinkovitija što je veličina plastike manja. Naime nanočestice željeza bolje se vežu po jedinici mase za mikroplastiku. Daljnji iskorak ove metode primjena je ferrofluida. Željezov oksid ili magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) promjera 10 do 20 nm najčešće se koristi u sintezi ferrofluida. On je manje toksičan, ima bolju biokompatibilnost, lako se upravlja njegovom veličinom i oblicima, kemijski je stabilan te ima visoku magnetsku snagu za razliku od ostalih spojeva željeza. Nanočestice željeznog oksida jako privlače ugljikovodike što je prikladno za uklanjanje mikroplastike iz okoliša. Superparamagnetne nano-čestice željeznog oksida imaju veliki omjer površine i volumena, što znači da su vrlo uspješne u sorpciji, a također su i cjenovno prihvatljive. Nadalje magnetit se može višekratno koristiti, lako se dispegira u vodenom mediju te se nakon toga lako može ekstrahirati magnetom. Poznavanjem interakcija do kojih dolazi poput Van der Waalsovih sila i dipolarnih privlačenja moguće je kombinirati ponašanje fluida te magnetska svojstva tako da budu prikladna za izvlačenje mikroplastike. <sup>[7]</sup>

Mikroplastika se može identificirati optičkim mikroskopom, elektronskom mikroskopijom, Raman spektroskopijom te FTIR spektroskopijom. Uzorak vode se može evaporirati kako bi se povećala koncentracija mikroplastike te bila uočljivija pod mikroskopom, također se može obojati sa lipofilnom bojom. U uzorku će se vjerojatno nalaziti i neki organizmi poput planktona koji se mogu ukloniti vrućom mineralnom kiselinom. <sup>[1]</sup>

## 2.2. Ferrofluidi

Posljednjih su se godina ferrofluidi pokazali kao novi pametni nanofluidi čijim karakteristikama može upravljati vanjsko magnetsko polje. Objedinjuju magnetske karakteristike te karakteristike fluida. Zbog te posebne kombinacije karakteristika mogu se primijeniti u raznim područjima znanosti – u mehanici, optici te biomedicini, konkretnije ferrofluidi se koriste u mikro robotici, kod pametnog hlađenja, u mikromehaničkim sensorima, u nedestruktivnim sensorima kvarova, podesivim optičkim filtrima, aktuatorima, biosensorima, za liječenje hipertermije te liječenje tumora, u separaciji stanica te u dostavi lijekova. <sup>[13]</sup>

Ferrofluidi su suspenzije finih magnetskih nanočestica sa zaštitnim slojem unutar tekućeg nosača. Oni sadrže čestice prosječne veličine od 100 Å prekrivene sa stabilizirajućim agensom

koji sprječava koagulaciju čestica kada se primijeni jako magnetsko polje na ferrofluid. Taj se sloj surfaktanta uobičajeno sastoji od dugih polimernih lanaca, a oni osiguravaju dovoljnu udaljenost između čestice, kako ne bi došlo do jačih interakcija između čestica te u konačnosti do aglomeracije. Međumolekulske se interakcije naime ne mogu u potpunosti izbjeći te su one najčešće dipol-dipol interakcije. Ferrofluidi ne zadržavaju magnetizaciju kada se ukloni vanjsko polje stoga se radije klasificiraju kao superparamagnetični nego ferromagnetični. [14,15]

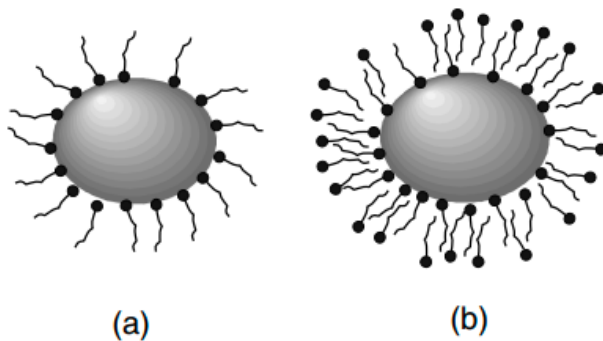
Ferrofluidi (FF) primarno sadrže čestice nanometarskih veličina dok postoje i magnetoreološke tekućine (MR) koje sadrže mnogo veće čestice. Dakle glavna je razlika ferrofluida od uobičajenih magnetoreoloških tekućine (MR) ta da su one formirane od čestica mikronske veličine raspršenih u ulju, a koriste se za amortizere, kočnice i spojke. U MR primjena magnetskog polja uzrokuje enormno povećanje viskoznosti, tako da se za dovoljno jaka polja, mogu ponašati poput čvrste tvari. S druge strane, FF zadržava svoju fluidnost čak i ako je podvrgnut jakom magnetskom polju (~ 10 kG). U ferrofluidima čestice su pod utjecajem Brownovog gibanja te je rijetkost da se istalože, za razliku od MR tekućina gdje su čestice prevelike da bi ovisile o Brownovom gibanju. S vremenom čestice u MR tekućinama istaložit će se na dnu tekućine. Ferrofluidi su optički izotropni (optički izotropni materijali provode svjetlost u svim smjerovima jednako), ali u prisutnosti vanjskog magnetskog polja, pokazuju induciran dvolom. [16]

Postoje dvije metode pripreme nanočestica, a to su redukcija veličine čestica ili kemijska precipitacija. Kod redukcije magnetski se prah mikronske veličine pomiješa sa solventom i raspršivačem u mlinac na nekoliko tjedana. Druga je metoda najpoznatija u pripravi nanočestica te se sastoji od nekoliko koraka. Kemijska precipitacija obično započinje sa miješanjem  $\text{FeCl}_2$  i  $\text{FeCl}_3$  s vodom. Koprecipitacija se događa dodatkom amonijevog hidroksida te se potom sustav podvrgava raznim procesima peptizacije i magnetske separacije, filtracije i razrjeđivanju. [16]

### **2.2.1. Ferrofluidi sa surfaktantima**

Ferrofluidi koji u sebi sadrže surfaktante formiraju se sa magnetskim česticama (najčešće magnetitom  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) koje su obložene amfofilnim molekulama poput oleinske kiseline. Sterička

odbijanja između čestica omogućavaju stabilnost koloida jer se čestice na taj način ne koaguliraju. Polarna je glava surfaktanta vezana za površinu čestice te se stvara karbonska veza u kontaktu sa otapalom nosača. Magnetske će čestice biti prekrivene jednim slojem surfaktanta ako je medij ferrofluida nepolaran, poput nekog ulja. Samo je jedan sloj potreban da se stvori vanjski hidrofobni sloj (slika 1.a), ako je pak ferrofluid načinjen od polarnog medija poput vode potreban je dvostruki sloj surfaktanta (slika 1.b). Polarne glave surfaktanskih molekula mogu biti kationske, anionske te neionske. <sup>[16]</sup>

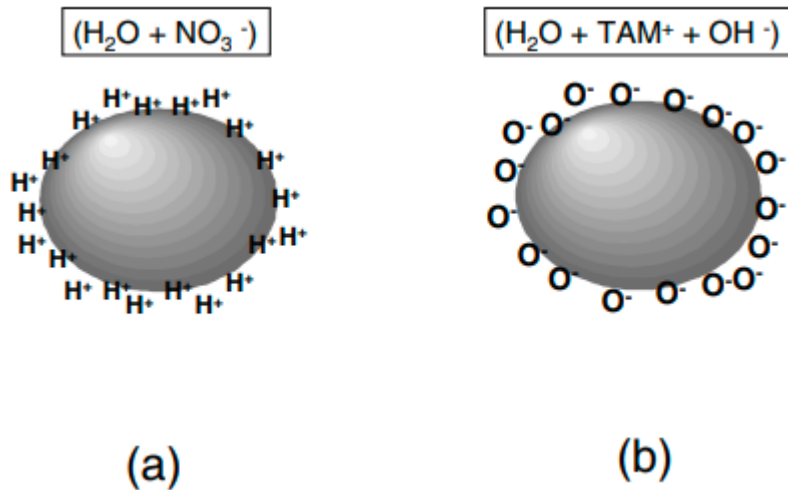


**Slika 1.** Skica zrnaca surfaktantnog ferrofluida a) zrnca sa jednoslojnim nanosom surfaktanta b) zrnca sa dvoslojnim nanosom surfaktanta <sup>[16]</sup>

### 2.2.2. Ionski ferrofluidi (IFF)

Magnetske čestice mogu biti i električki nabijene kako ne bi došlo do aglomeracije, u tom se slučaju ferrofluid naziva ionskim ferrofluidom. Magnetske čestice (obično maghemit,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  i različiti feriti,  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , gdje je  $\text{M} = \text{Mn, Co, Zn, Cu, Ni}$ ) dobivene su metodom kemijskog taloženja, dok kiselinsko-alkalna reakcija između čestica i mase zadržava površinu čestica električki nabijenom. pH tekućine nositelja može se kretati u rasponu od 2 do 12 ovisno o znaku površinskog naboja čestica. Kiseli IFF ( $\text{pH} < 7$ ) imaju pozitivno nabijene čestice dok alkalni IFF ( $\text{pH} > 7$ ) imaju negativno nabijene čestice. Površinska gustoća naboja čestica, obično reda veličine  $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  funkcija je pH otopine. Ako se ferrofluid taloži znači da čestice nisu električki nabijene, a vrijednost pH pri kojem se to događa naziva se točka nultog naboja. <sup>[16]</sup>





**Slika 2.** Skica zrnca ionskog ferrofluida, također su naznačeni i protuioni i molekule vode: a) zrno kiselog ferrofluida; b) zrno alkalnog ferrofluida, TAM<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> je tetrametilamonijev hidroksid [16]

Na slici su prikazane magnetske čestice unutar ferrofluida načinjenog od kiselinog (a) te alkalnog nosača (b). Kod ionskih citriranih ili tartratnih maghemit ferrofluida prisutno je i steričko i elektrostatsko odbijanje zbog čega ne dolazi do aglomeracije čestica. U slučaju citriranih ferrofluida, čestice su obložene malim lančanim molekulama poput COOH-CH<sub>2</sub>-COH-COOH-CH<sub>2</sub>-COOH, a ako se nalaze u prisutnosti vode te molekule ioniziraju. [16]

### 2.2.3. Stabilnost koloida

Glavni utjecaj na stabilnost koloida imaju termički doprinos te ravnoteža između privlačnih sila (dipol-dipol, Van der Waalsove sile) te sila odbijanja (steričke i elektrostatske interakcije). Tipična vrijednost gustoće čestica u magnetskom koloidu je  $\sim 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Kako bi se odredila vrijednost promjera koji je dovoljno velik kako ne bi došlo do koagulacije čestica potrebno je usporediti termalnu energiju sa dipol-dipol energijom prema formuli:

$$D \cong \left( \frac{72k_B T}{\pi\mu_0 M^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

gdje je

$k_B$  - Boltzmanova konstanta

$\mu_0$  – permeabilnost u vakuumu

$M$  – intenzitet magnetizacije

$T$  – apsolutna temperatura

Promjer bi trebao biti manji ili jednak 10 nm ako se uvrste uobičajene vrijednosti. <sup>[16]</sup>

### 2.2.3.1. Privlačne sile

Postoje dvije glavne vrste privlačnih sila, a to su Van der Waalsove sile te dipol-dipol sile. Van der Waalsove sile interakcije dviju čestica dijametra  $D$  na udaljenosti  $r$  može se opisati jednadžbom:

$$U_{Aw} = -\frac{A}{6} \left( \frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \left( \frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right) \right) \quad (2)$$

gdje je

$\alpha = 2r/D$

$A$  je Hamakerova konstanta ( $\sim 10^{-19}$  J za feritne čestice)

Ova jednadžba vrijedi za bliske interakcije te se privlačna sila povećava s veličinom čestica. Interakcijska energija dvaju dipola  $\mu_1$  i  $\mu_2$  udaljenih za  $r$  može se prikazati jednadžbom:

$$U_{Ad} = -\frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\mu_1 \cdot \mu_2 - 3(\mu_1 \cdot \frac{r}{r})(\mu_2 \cdot \frac{r}{r})) \quad (3)$$

pri čemu je

$r$  - relativni položaj čestica

$\mu_1$  i  $\mu_2$  - dva dipola udaljenih za  $r$

U ionskom ferrofluidu  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  na bazi vode, s  $D_o = 10,7$  nm, magnetski moment zrna je oko  $10^{-19}\text{Am}^2/\text{zrnu}$  (ili  $10^{-16}$  u CGS jedinici).<sup>[16]</sup>

### 2.2.3.2. Sile odbijanja

U ionskim ferrofluidima, između udaljenih nabijenih čestica elektrostatske interakcije doprinose odbojnosti sila te čine koloid stabilnim. U surfaktiranim ferrofluidima postoje steričke sile odbijanja koje su kratkog dometa. Veliki dio ionskog ferrofluida električki je neutralan, protuioni se nalaze unutar suspenzije kako bi se kompenzirale sile nabijenih čestice surfaktanata. Te protuione privlači površina čestica, a pridonose silama odbijanja. Kako bi se izračunalo elektrostatsko odbijanje između čestica mora se uzeti u obzir složena distribucija protuiona. Ona se može prikazati dvoslojnim modelom gdje postoje dva sloja. Prvi se sloj protuiona naziva Sternov sloj te je debljine od nekoliko angstrema, a uključuje česticu. Drugi se sloj naziva difuznim slojem, a od prvog je sloja odvojen Helmholtz-ovom ravninom. Difuzni sloj ima karakterističnu duljinu koja se naziva Debye-eva duljina  $l_D \equiv \kappa^{-1}$ . Ona je definirana kao udaljenost od Helmholtzove ravnine pri kojoj je elektrostatski potencijal 37% manji nego na ravnini. Interakcija dviju električki nabijenih sferičnih čestica promjera  $D$  udaljenih za  $r$  može se prikazati jednadžbom:

$$U_R = \frac{D\pi\sigma^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r\kappa^2} \exp[-\kappa(r - D)] \quad (4)$$

gdje je

$\sigma = \varepsilon_0\varepsilon_r\kappa^2\psi_0$  - površinska gustoća naboja

$\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$  - električna permitivnost nosača fluida

$\psi_0$  - površinski potencijal nabijene čestice u Helmholtzovoj ravnini (sa tipičnom vrijednošću od  $\psi_0 < 50$  mV).

Energija odbijanja linearno je ovisna o temperaturu. Za sferne čestice promjera  $D$ ,  $s$  a površinskom ljuskom debljine  $\delta$  i gustoće  $\xi$  molekula po  $\text{nm}^2$  pri temperaturi  $T$  dobiva se:

$$\frac{U_{st}}{k_B T} = \frac{\pi D^2 \xi}{2} \left[ 2 - \frac{l+2}{t} \ln \left( \frac{1+t}{1+\frac{l}{2}} \right) - \frac{l}{t} \right]$$

(5)

gdje je

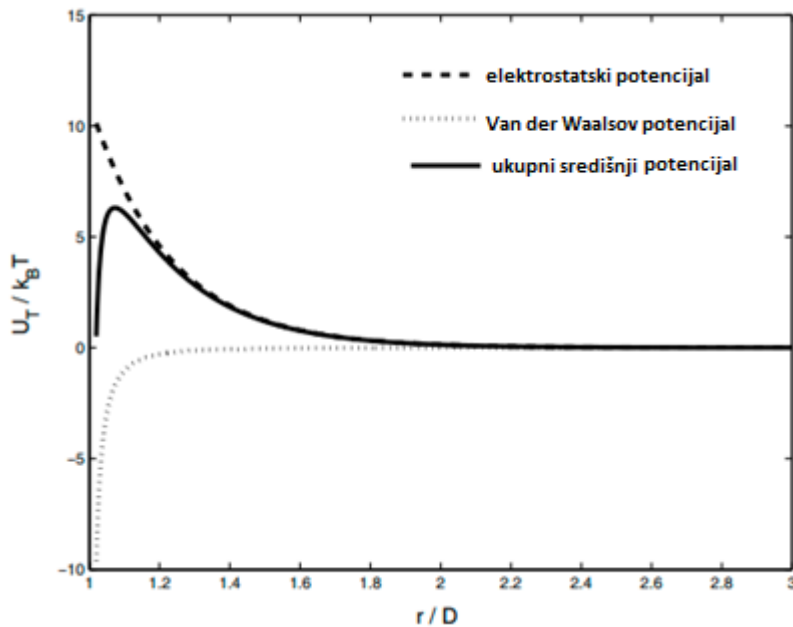
$$l = 2s/D$$

$s = r - D$  što je odvojenost dviju površina čestica

$$t = 2\delta/D$$

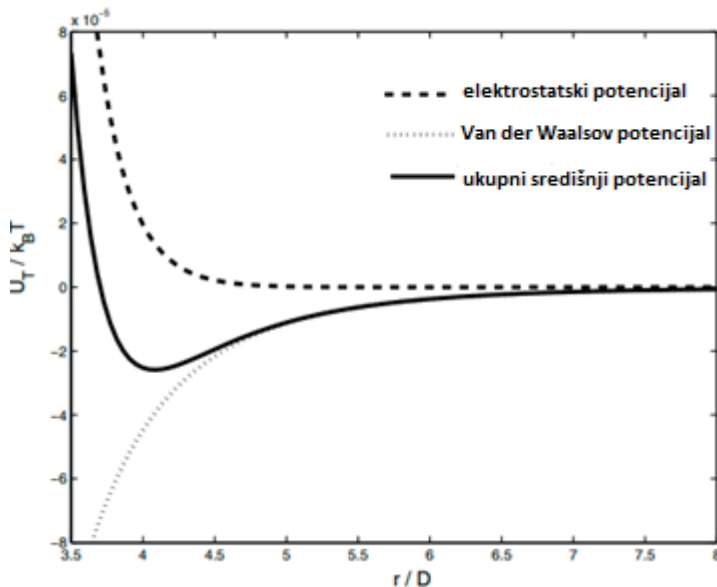
### 2.2.3.3. Potencijal ukupne interakcije

Ukupni se potencijal interakcije  $U_T$  između čestica vidljiv je na slici 3, naime on je funkcija među-čestične udaljenosti  $r$ .



**Slika 3.** Međučestični središnji potencijal, u jedinicama  $k_B T$  za sobnu temperaturu. <sup>[16]</sup>

Na kratkim udaljenostima čestica gdje je  $r/D = 1$  postoji prekid zbog međudjelovanja tvrde sfere (nije prikazano na slici). Povećanjem  $r$  gdje je još uvijek  $r/D \approx 1$  dominiraju Van der Waalsove sile. Daljnjim povećanjem  $r$  dominantnim postaju Coulombova odbijanja u slučaju IFF, ili sterička odbijanja u slučaju SFF. Za veće vrijednosti  $r$  (slika 4.), javlja se sekundarni minimum.



**Slika 4.** Međučestični središnji potencijal centriran oko sekundarnog minimuma i to u mnogo većoj energetsnoj ljestvici. <sup>[16]</sup>

Najstabilniji ferrofluidi dizajnirani su tako da je prosječna udaljenost između čestica (do najbližeg susjeda) približno jednaka onoj koja odgovara sekundarnom minimumu.

#### 2.2.4. Mehanizmi rotacije magnetskih momenata

Magnetske su čestice u ferrofluidu reda veličine 10 nm što je dovoljno maleno da se smatraju magnetskim monodomenama. Ta veličina važna je karakteristika s obzirom da čestice moraju imati magnetske momente različite od nule kako bi ferrofluid pokazao svoja magnetska svojstva. Kod magnetskih je tekućina karakteristično da ih privlači regija maksimalnog intenziteta polja kada su izloženi nehomogenom magnetskom polju  $B(r)$ . Magnetski se momenti  $\mu$  okreću u smjeru minimalne energije ( $U = -\mu \cdot B$ ) koji je paralelan s poljem. Njih vuče sila  $F = \nabla B \cdot \mu$  u smjeru gradijenta polja.

Dva su različita mehanizma zaslužna za rotaciju magnetskih momenata u magnetskim tekućinama. Prva je rotacija magnetskih čestica unutar tekućeg nosača koja se naziva Debyeova rotacija ili Brownova rotacije. Drugi naziv dolazi od činjenice da čak i u odsutnosti magnetskog polja, čestica se rotira zbog Brownovih momenta (sudara molekula), koji uzrokuje rotacijsko Brownovo gibanje. Vrijeme opuštanja za ovu rotaciju, za sferne čestice iznosi:

$$\tau_B = 3V\eta/k_B T \quad (6)$$

gdje je

$V$  - volumen čestice

$\eta$  - viskoznost tekućine.

Drugi je mehanizam rotacija magnetskog momenta u odnosu na česticu, poznat kao Neélova rotacija. Vrijeme relaksacije za ovu rotaciju ovisi o volumenu čestice i o temperaturi prema formuli

$$\tau_N = f_0^{-1} \exp(KV/k_B T) \quad (7)$$

pri čemu je

$f_0$  - Larmorova frekvencija

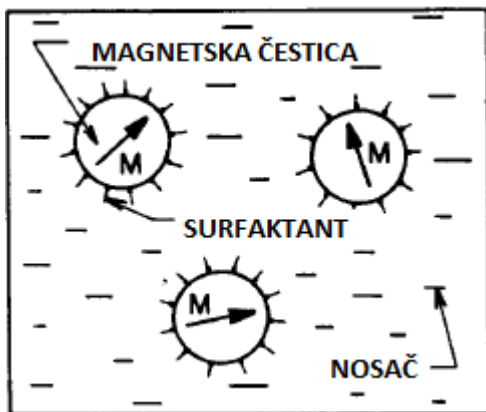
$K$  - konstanta anizotropije čestice (u slučaju čestica magnetita  $K = 1,1 \times 10^4 \text{ J/m}^3$  pri sobnoj temperaturi)

$\tau_N$  raste od  $4 \times 10^{-9} \text{ s}$  do  $7 \times 10^{-5} \text{ s}$  ako se promjer čestice poveća od 10 nm do 20 nm

Kada je Neélova rotacija dominantna, odnosno kada je magnetski moment kvazi-slobodan za rotaciju, čestica je superparamagnetska. Snizi li se temperatura dovoljno dolazi se do temperature  $T_B$  to jest temperature blokiranja. Ispod  $T_B$  čestica više nije superparamagnetska, za razliku od magnetskog fluida koji je još uvijek superparamagnetičan jer se čestica nastavlja kvazi-slobodno rotirati.

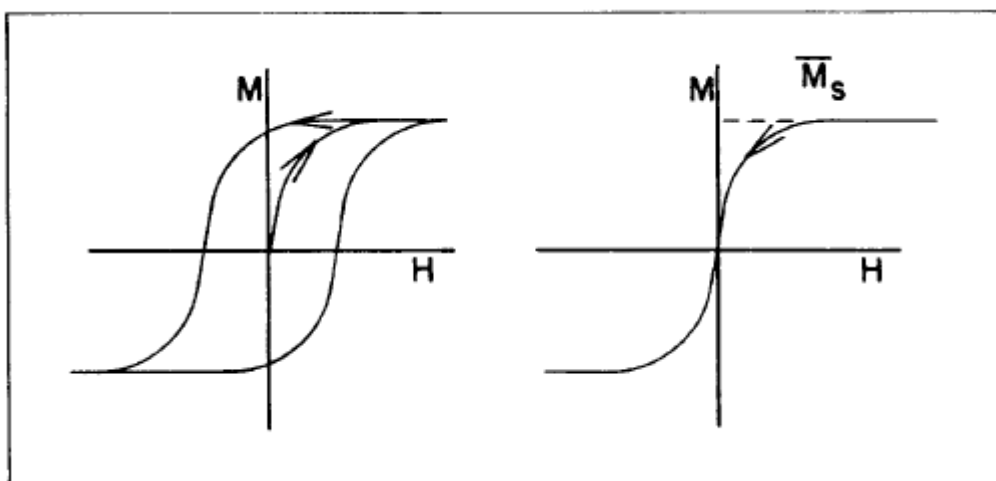
### 2.2.5. Karakteristike ferrofluida

Kod ferrofluida moguće je podesti vanjsko magnetsko polje tako da se postignu jedinstvene karakteristike tih materijala. Ferrofluidi se najčešće formiraju od magnetskih nanočestica magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i maghemit  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>[13,14]</sup>



Slika 5. Prikaz komponenti koje sačinjavaju ferrofluid<sup>[14]</sup>

Kada je magnetsko polje odsutno magnetski momenti čestica nasumično su raspoređeni. Magnetski gledano ferrofluid je vrlo mekan što je prikazano na slici 6. Promjena u magnetizaciji ( $M$ ) feromagnetske krutine kasni za primijenjenim poljem.



Slika 6. Krivulja histereze<sup>[9]</sup>

Kada se primjeni magnetsko polje na ferrofluid magnetski moment čestica orijentira se u smjeru magnetskog polja gotovo iste sekunde. Magnetizacija ( $M$ ) ferrofluida mijenja se sukladno sa

promjenom primijenjenog magnetskog polja ( $H$ ), kao što je prikazano na slici. Kada se ukloni primijenjeno polje čestice se vrlo brzo nasumično rasporede. Ferrofluidi pripadaju superparamagnetskim materijalima. Zasićenje magnetizacije ferrofluida određena je prirodom suspendiranog magnetskog materijala te volumetrijskim opterećenjem. Što je više magnetskog materijala suspendirano u otopini to je veće zasićenje magnetizacije. Ferrofluide se može okarakterizirati i viskoznošću koja se može kretati od 5 cp (centipoza) do preko 25 000 cp što najviše ovisi o nosaču odnosno tekućini u kojoj su dispergirane čestice. <sup>[9]</sup>

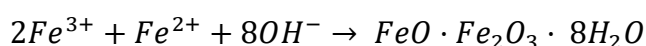
Kemijske i mehaničke karakteristike kao i fizikalne najviše ovise o tekućini nosača. Većina je komercijalnih ferrofluida načinjena od organskih tekućina koje su nano-provodljive kao i dobrih svojstava podmazivanja. U jednolikom magnetskom polju čestice se usmjeravaju u smjeru polja. Čestice koje su izložene gradijentnom polju zahvaćene su takvom silom gdje fluid odgovara kao homogena magnetska tekućina koja se seli u regiju najvišeg polja. Upravo se zbog tog svojstva ferrofluid može kontrolirati vanjskim magnetskim poljem. Sile koje ferrofluid drže na mjestu proporcionalne su sa gradientom vanjskog polja kao i vrijednošću magnetizacije fluida. <sup>[9]</sup>

Ferrofluidi su otkriveni 1960-ih u SAD-u u tri različita slučaja. Najpoznatiji je sintezu opisao Papell koji je reducirao veličinu čestica magnetita ( $Fe_3O_4$ ) metodom mljevenja u prisutnosti tekućine nosača i surfaktanta. Proces je nadalje razvijen i unaprijeđen u što je bio uključen Rosenswieg, dok je O'Connor (1962.) sintetizirao ferrofluid kemijskom precipitacijom uz ionsku izmjenu kako bi ga pročistio. Svi navedeni ferrofluidi imaju površinski sloj proteina, polimera ili dugolančanih surfaktanata kako bi došlo do odbijanja čestica kako se ne bi slijepile. Osmišljeni su i ferrofluidi stabilizirani električnim dvostrukim slojem. Kako bi nastao funkcionalni ferrofluid dakle potrebno je da se čestice ne aglomeriraju. Pojedine zaostale veće čestice mogu se izvaditi magnetom. Magnetsko privlačenje nanočestica dovoljno je slabo da Van der Waalsove sile surfaktanata onemogućuju aglomeraciju čestica. Ferrofluidi najčešće ne zadržavaju magnetizaciju u odsutnosti vanjskog polja što ih smješta prije u kategoriju supermagneta nego feromagneta. <sup>[16]</sup>



## 2.2.6. Sinteza ferrofluida

Prilikom sintetiziranja ferrofluida najčešće se koristi metoda precipitacije ili redukcije veličine mljevenjem čestica. Specifični se ferrofluidi mogu proizvesti parno-tekućinskim reakcijama ili kemijskom dekompozicijom. U svakom slučaju, svaka čestica sadrži odbojni sloj koji omogućuje stabilan koloid. Osnovna se reakcija precipitacije može prikazati sljedećom reakcijom:



Gdje  $FeO \cdot Fe_2O_3$  predstavlja magnetit. Izražen je u ovom obliku kako bi se naglasio omjer dvovalentnih i trovalentnih atoma željeza koji iznosi  $Fe^3/Fe^2 = 2$ . Soli željeza koje se koriste u sintezi mogu biti kombinacija topivih soli, poput klorida ili sulfata dok se kao lužina mogu koristiti amonij hidroksid, natrij hidroksid te ostale baze. Jedan je od mogućih postupaka sinteze ferrofluida ekstrakcija je čestica u smjesu surfaktanata u organsko otapalo (acetone, acetonitril, dietileter, benzen, alkani). Jedan od predloženih načina pripreme za postojanu stabilnost u rasponu pH vrijednosti jest vezanje čestica određenog električnog signala za površinu oksidirajućih čestica. <sup>[9]</sup>

Općenito priprema ferrofluida slijedi proces mljevenja magnetnog praha koji je najčešće magnetit sa česticama mikronskih dimenzija. Takav se prah miješa sa 10-20% raspršivača čija se količina temelji na volumenu otapala. Omjer raspršivača i krutine ovisi o debljini monosloja koji se nalazi na svakoj čestici u pripremljenoj otopini. Nakon temeljitog mljevenja magnetnog praha (500-1000 h) dolazi do konverzije u koloidne čestice (9-10 nm). Reprezentativni sastav smjese sastoji se od čestica magnetita, disperzanta oleinske kiseline te alifatskog ugljikovodičnog nosača kao što je heksadekan. Zaostale veće čestice mogu se ukloniti centrifugiranjem ili magnetom te se koncentracija smjese namješta evaporacijom ili dodatkom otapala nosača. <sup>[9]</sup>

Domena magnetizacije elementarnog željeza nadmašuje domenu magnetita pri normalnoj temperaturi 3 do 4 puta što omogućuje stvaranje magnetičnijih ferrofluida. Domena magnetizacije predstavlja područje materijala u kojemu je magnetizacija jednosmjerna što

znači da su pojedinačni magnetski momenti atoma usklađeni. Međutim postoji prepreka prilikom korištenja elementarnih čestica zbog njihove reaktivnosti sa atmosferskim kisikom. Neka od rješenja su priprema dispergiranih čestica željeznih nitrida u ulju ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ). Plinski amonijak je uveden kroz uzorak tekućeg željeznog karbonila  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  koji je otopljen u kerozinu, a sadrži poliaminske surfaktante. Nastaje smjesa dobro dispergiranih čestica uniformne veličine. Željezni nitridi imaju domenu magnetizacije blisku željezu, a otporni su na oksidaciju. Nastali ferrofluidi imaju magnetizaciju zasićenja i do  $\mu_0 M = 0,233\text{T}$ .<sup>[9]</sup>

### 2.2.7. Kako čestice ostaju dispergirane u otopini?

Ako se ferrofluid izloži neuniformnom magnetskom polju dovoljnog intenziteta tako da je uzorak u svakoj točki magnetski zasićen magnetska sila proizvoljne točke P djeluje na jedinicu volumena fluida u određenom smjeru  $s$  prema Kelvinovom izrazu za dipolarnu tvar.

$$\mu_0 m n \frac{dH}{ds} \quad (8)$$

pri čemu je je

$\mu_0$  - permeabilnost vakuuma ( $4\pi \times 10^{-7} (\text{kg m s}^{-1} \text{A}^{-2})$ ),

$m = M_d V_d$  je magnetski moment čestice,

$M_d$  - domena magnetizacije ( $4.46 \times 10^5 \text{A m}^{-1}$  za magnetit),

$V_d$  - volumen čestice ( $\text{m}^3$ ),

$n$  - broj čestica u koncentraciji ( $\text{m}^{-3}$ ),

$H$  - magnetsko polje magnitude ( $\text{A m}^{-1}$ ) gdje je  $B = \mu_0 (H + M)$ .

Ravnoteža sila koja djeluje na dio diferencijalnog medija centriranog oko P i orijentiranog okomito na silu može se izraziti kao:

$$dp = \mu_0 mn dH = \mu_0 M_d \varepsilon \varphi dH \quad (9)$$

gdje

$P$  - predstavlja osmotski tlak čestica,

$M_d$  - predstavlja domenu magnetizacije ( $4.46 \times 10^5$  za magnetit),

$\varepsilon$  - predstavlja dio magnetiziranog volumena koji se nalazi unutar obložene čestice,

$\varphi$  - predstavlja dio lokalnog volumena obloženih čestica unutar ferrofluida. <sup>[9]</sup>

Ova jednadžba povezuje  $p$  s koncentracijom čestice. Dio jednadžbe koji se odnosi na volumen čestica, a uzima u obzir Van der Waalsove sile glasi:

$$p \left[ \frac{1}{\varphi} - \frac{1}{\varphi_m} \right] = \frac{kT}{V_d} \quad (10)$$

gdje je  $\varphi_m$  najveća vrijednost  $\varphi$  do koje se koloid može koncentrirati zbog ograničenja veličine obložene čestice,

$k$  - Boltzmannova konstanta ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ NmK}^{-1}$ )

$T$  - predstavlja apsolutnu temperaturu (K).<sup>[9]</sup>

Reprezentativna vrijednost  $\varphi_m$  iznosi 0,74 što odgovara heksagonalnim sferama.  $\varepsilon$  najčešće ima vrijednost 0,36 što odgovara obloženim česticama veličine 10 nm sa slojem surfaktanta od 2 nm debljine. Steričke smetnje čestica ograničavaju njihovu maksimalnu koncentraciju na realnu vrijednost.<sup>[9]</sup>

### 2.2.8. Stabilnost ferrofluida

Tipični ferrofluidi sadrže  $10^{17}$  čestica po kubičnom centimetru što znači da dolazi do mnogo sudara među česticama. Sukladno tomu aglomeracija će biti to brža što je više sudara.

Čestice su trajno magnetizirane, pa se maksimalna energija za prevladati magnetsku privlačnost između para čestica radijusa  $R$ , javlja kada su čestice poravnate u liniju.

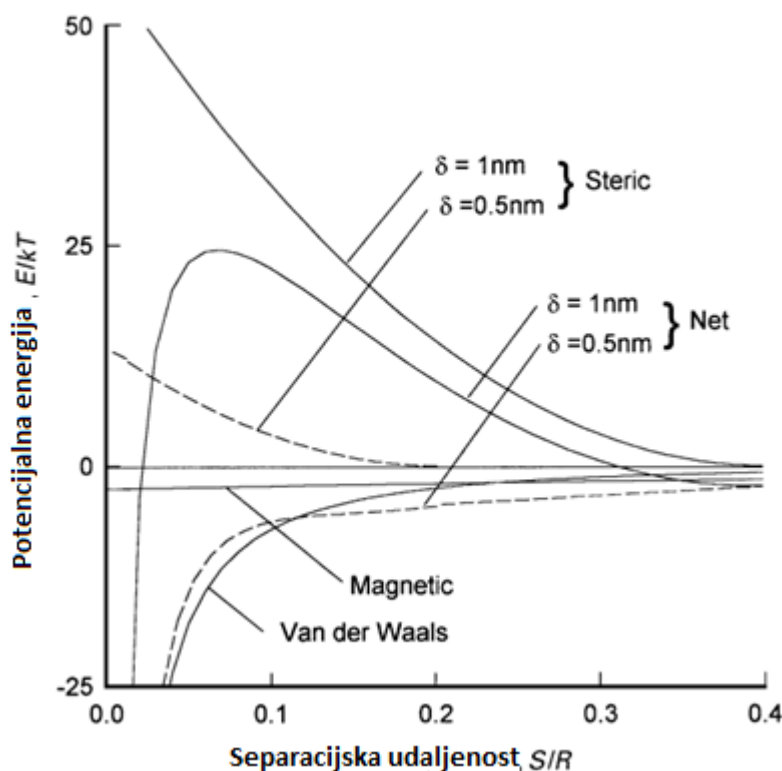
Odgovarajuća interakcija dipol-dipol odgovara izrazu:

$$E_M = - \frac{8\pi\mu_0 M_d^2 d R^3}{9(x+2)^3} \quad (11)$$

Gdje je  $x = s/R$ , a  $s$  je udaljenost između dvaju površina

Također dolazi i do Van der Waalsovih sila privlačenja između neutralnih čestica zbog fluktuirajuće električne dipolom inducirane dipolne sile koja je uvijek prisutna. Kako bi se spriječilo približavanje čestica i daljnja aglomeracija dodaju se dugolančane molekule. One se vežu na površinu čestice te iz njih proizlaze sterička odbijanja.

Grafički se može prikazati ovisnost potencijalne energije i udaljenosti čestica kod kojih postoji sterički utjecaj ( $S/R$ ).

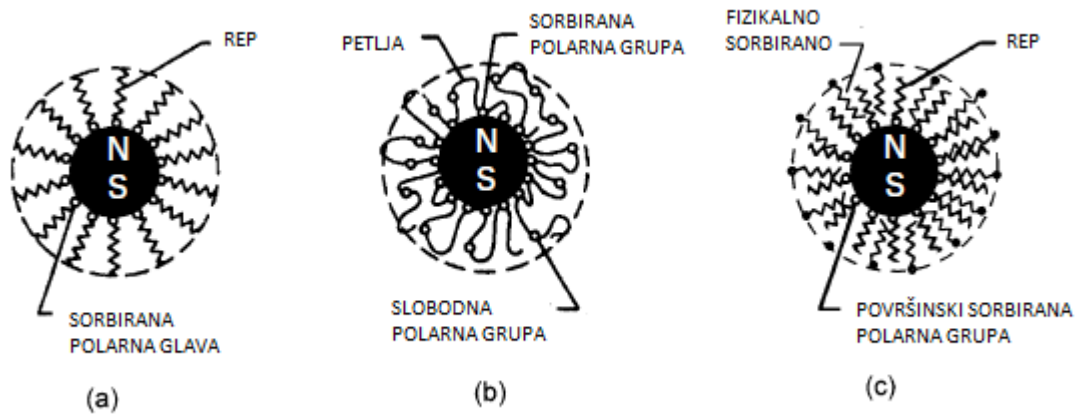


**Slika 7.** Potencijalna energija u ovisnosti o udaljenosti čestica (10 nm čestice magnetita ferofluida) kod kojih postoji sterički utjecaj (S/R). Ukupna barijera energije koja je veća od 10 kT sprječava aglomeraciju čestica. [9]

Na slici 7. prikazano je ponašanje čestica sa različitim debljinama površinskog sloja dugolančanih molekula – surfaktanata. Linija koja prikazuje magnetsku energiju kao i linija koja prikazuje Van der Waalsovnu energiju ne ovise o debljini sloja surfaktanta. Magnetska se interakcija može zanemariti gotovo u potpunosti. Sterička odbijanja kod debljeg sloja (1 nm) imaju energiju od 25 kT koja odgovara energetskej barijeri. Prijeđu li neke čestice barijeru koloid je i dalje stabilan, odnosno ne dolazi do aglomeracije. Kod čestica tankog sloja (0,5 nm) ukupna energija je manja od energetske barijere u svim slučajevima debljine sloja što znači da nastaje nestabilna otopina. [9]

Postoje različite vrste sorbenta koje omogućuju sterička odbijanja, a time i stabilnost koloida. Čestica može biti obložena slojem dugolančanih molekula sa polarnom skupinom poput oleinske kiseline. Nadalje sorbent također može biti polimerna vrsta s mnogo polarnih skupina poredanih uzduž lanca. Učinkovitiji su polimeri koji su u obliku petlje od onih koje se nalaze u obliku repova. Na taj se način više polarnih skupina veže na površinu čestice čime je omogućena bolja stabilnost ferofluida čak i pri višim temperaturama.

Mogući oblici zaštitnih slojeva prikazani su na slici 8. jedan od oblika je dvoslojni oblik površinskog sloja sa repovima okrenutima prema unutra, dok je polarna glava na vanjskom djelu (slučaj c).<sup>[9]</sup>



**Slika 8.** Sorbirani zaštitni slojevi raznih vrsta koji daju stabilno dispergirane čestice u ferouidu

### 2.2.9. Promjena faze

Pri određenim uvjetima ferrofluidi su izloženi separaciji faze u kojoj su mikro kapljice koncentrirane faze u ravnoteži s kontinuiranom razrijeđenom fazom. Taj se fenomen može uočiti primjerice primjenom magnetskog polja iznad kritične vrijednosti, dodatkom stranog otapala, promjenom pH vrijednosti ili koncentracije protuiona električki stabilne otopine te smanjenjem temperature. Postoje prednosti ovog fenomena kao primjerice sortiranje čestica po veličini ili indukcija boje u tankim slojevima difrakcijom svjetlosti. Međutim može također doći i do nepoželjnog efekta zadržavanja razrijeđenog fluida primjenom gradijenta polja. Optičke su metode, poput mikroskopije, vrlo korisne u detekciji kapljica. Prolaskom zrake svjetlosti kroz tanki sloj moguće je uočiti kapljice veličine do par mikrometara. Tanki je sloj narančaste boje u homogenoj regiji. Lasersko djelovanje učinkovitije je za direktnu detekciju malih klastera na samom početku tranzicije.<sup>[9]</sup>

### 2.2.10. Modifikacija ferrofluida

Kod ferrofluida stabiliziranog oleinskom kiselinom, u prisutnosti polarnog otapala poput acetona ili alkohola manje molekulske mase, čestice magnetita flokuliraju i talože se na vanjsko polje sile. To znači da se površinski sloj povlači i postaje neučinkovit u ostvarivanju steričkog odbijanja. Kada se doda još otapala čestice se ponovno dispergiraju što ukazuje na to da je sloj surfaktanata i dalje prisutan na površini čestice. Koncentracija se koloida dakle može prilagoditi, a suvišak surfaktanata odstraniti što općenito smanjuje viskoznost. Određeni su surfaktanti samo slabo adsorbirani te se otapaju u polarnoj tekućini.<sup>[9]</sup>

Dodavanjem otapala istaloženim česticama neće nastati stabilna koloidna smjesa. Dobar je primjer vodena otopina ferrofluida koja sadrži čestice koje su obložene aerosolom C<sub>61</sub> (aminski kompleks). Nakon ispiranja precipitata otapalom mogu se dodati razni surfaktanti koji će se adsorbirati na površinu čestica. Novi surfaktant može pridonijeti stabilnosti koloidne otopine s potpuno drugim otapalom. Ovakvom se metodom postiže bolja fleksibilnost pri proizvodnji ferrofluida u raznim nosačima poput mineralnih ulja, estera, silikona te drugih.<sup>[9]</sup>

### 2.3. Ferrofluidi korišteni u ekstrakciji mikroplastike

Prema istraživanju [7] znanstvenice Sofiah Hamzah te suradnika iz 2021. godine korištena je destilirana voda, polietilen tereftalat (PET) kao mikroplastika, željezov oksid (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) te četiri vrste ulja (ulje za podmazivanje, već korišteno ulje za podmazivanje isto kao i ulje za kuhanje te već korišteno ulje za kuhanje) kako bi se ustanovila efikasnost ekstrakcije mikroplastike iz pripremljene vodene otopine te iz stvarnog uzorka. Također se ustanovilo koje je ulje najbolje za pripravu ferrofluida.

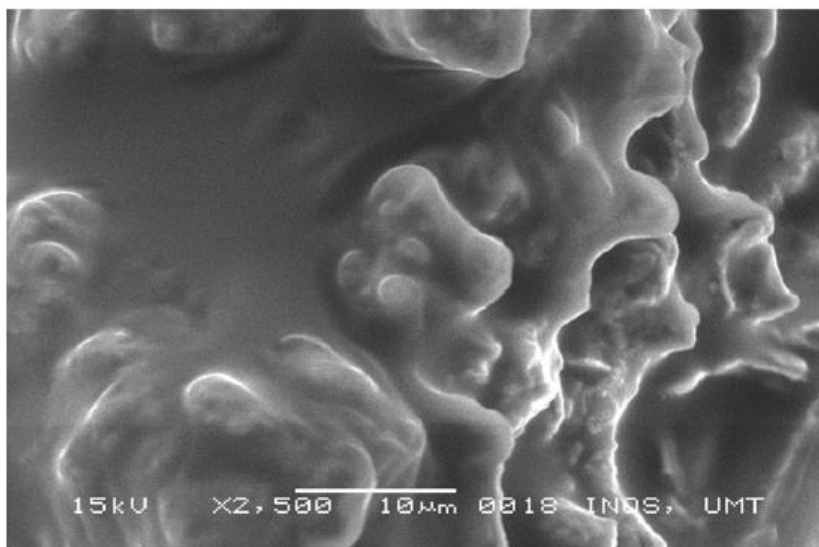
Kao čestice mikroplastike poslužio je PET (polietilen tereftalat) koji je ubačen u stroj za usitnjavanje do veličine 2 mm. Veće su čestice zaostale na mrežici, dok su manji komadi skupljeni kako bi se iskoristili za eksperiment. Vodena otopina mikroplastike je načinjena tako da su usitnjene PET čestice nadodane u destiliranu vodu te je otopina potom promiješana.<sup>[7]</sup>

Kako bi se pripremio ferrofluid korištene su četiri vrste ulja: ulje za podmazivanje, već korišteno ulje za podmazivanje te ulje za kuhanje i već korišteno ulje za kuhanje. Ta su ulja služila kao tekući nosači za pripravu ferrofluida. Oko 2,5 ml/L ulja nadodano je u mikroplastičnu suspenziju te je potom nadodano 0,50 g/L praha magnetita kako bi se formirao ferrofluid. Smjesa se brzo promiješala nakon čega je u nju uronjen magnet. Na magnet su se vezale čestice ferrofluida koje su sadržale čestice mikroplastike. Preostali uzorak vodene otopine analiziran je kako bi se procijenilo koliko je čestica mikroplastike i dalje prisutno u otopini. Ustvrdjena je efikasnost svakog ferrofluida. Za svaku vrstu ulja postupak je ponovljen i to sa različitim volumenima ulja (0,5 ml/L, 1,0 ml/L, 1,5 ml/L, 2,0 ml/L i 2,5 ml/L) te sa različitim dozama  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (0,25 g/L, 0,50 g/L, 0,75 g/L, 1,0 g/L te 1,25 g/L). Korišten je T-test kako bi se odredila korelacija dviju varijabli. Ferrofluid koji se pokazao najboljim, korišten je u daljnjem uklanjanju mikroplastike iz stvarne otpadne vode. [7]

Suspenzija ferrofluida filtrirana je kako bi se ustanovilo koliko je mikroplastike uklonjeno iz vodenog medija. Vaganjem suhog filter papira procijenjeno je koliko je mikroplastike izvađeno pomoću ferrofluida. Filtracija se provodila tako da je suhi filter papir postavljen na aparaturu za filtraciju pod vakuumom. Uzorak vode energično je promiješan te je potom prelišen u 100 ml lijevak. Uzorak se filtrirao kroz filter papir te su se zaostali dijelovi mikroplastike isprali pomoću destilirane vode. Filter papir pažljivo je prebačen u petrijevu zdjelicu pomoću pincete. Petrijeve su zdjelice s filter papirima prebačene u pećnicu na  $90^\circ$  kako bi se sadržaj posušio. Filter je papir potom zajedno sa petrijevom zdjelicom izvagan na analitičkoj vagi. [7]

Pretražni elektronski mikroskop - SEM (JEOL JSM-6360 LA model) korišten je kako bi se proučila morfologija površine ferrofluida. Za ovu se svrhu uzorak poprskao zlatom te je proučavan mikroskopom pod povećanjem od 2500X. Funkcionalne su skupine ustvrđene sa FTIR spektroskopijom. FTIR (infracrvena spektroskopija s Furierovom transformacijom) je metoda mjerenja koja posebnim instrumentom bilježi infracrveni spektar (IR) uzorka. IR svjetlost prolazi kroz interferometar, a zatim kroz uzorak (ili obrnuto). [7]

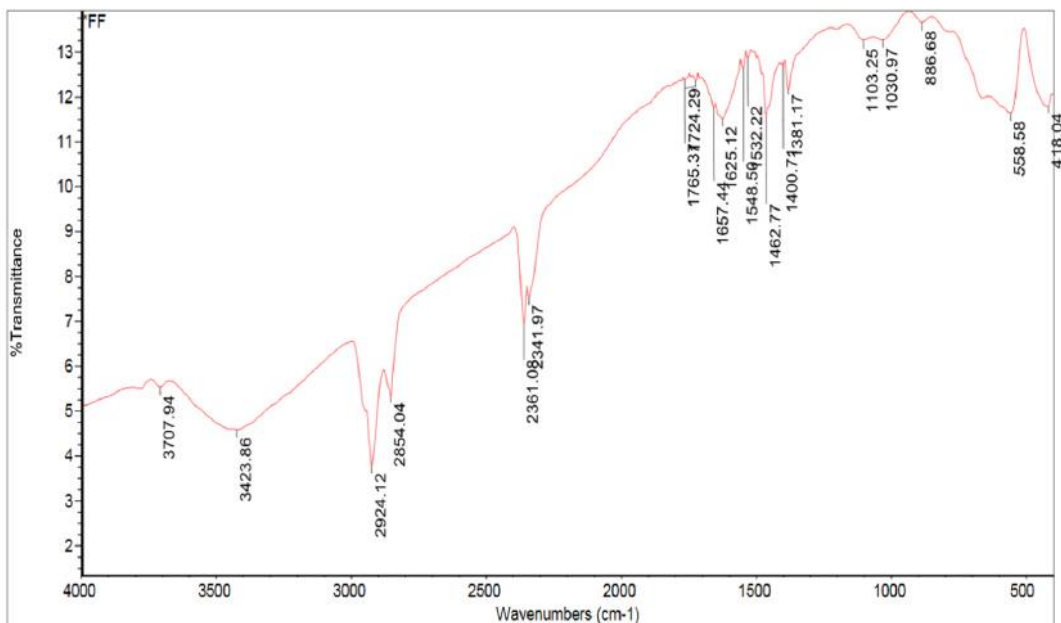




**Slika 9.** SEM slika ferofluida na bazi ulja s povećanjem od 2500 x <sup>[7]</sup>

Infracrveni spektar uzorka sakuplja se propuštanjem infracrvene zrake svjetlosti kroz uzorak. Ispitivanje propuštene svjetlosti otkriva koliko se energije apsorbira na svakoj valnoj duljini. To se može učiniti upotrebom Fourierovog alata za simultano mjerenje svih valnih duljina. Iz toga se može generirati spektar propusnosti ili apsorpcije koji pokazuje na kojim IR valnim duljinama uzorak apsorbira. Analiza ovih apsorpcijskih svojstava otkriva detalje o molekularnoj strukturi uzorka.

FTIR sken odvijao se pod frekvencijama od  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  te  $4\text{ cm}^{-1}$  spektralne rezolucije. Ova tehnika ima visoku osjetljivost koja omogućuje detekciju raznih komponenata čak i pri vrlo malim količinama. FTIR analiza omogućava detekciju kemijskih veza molekule uslijed stvaranja infracrvenog apsorpcijskog spektra. Apsorpcija svjetlosti korelira točno sa određenom vezom u molekuli. <sup>[7]</sup>

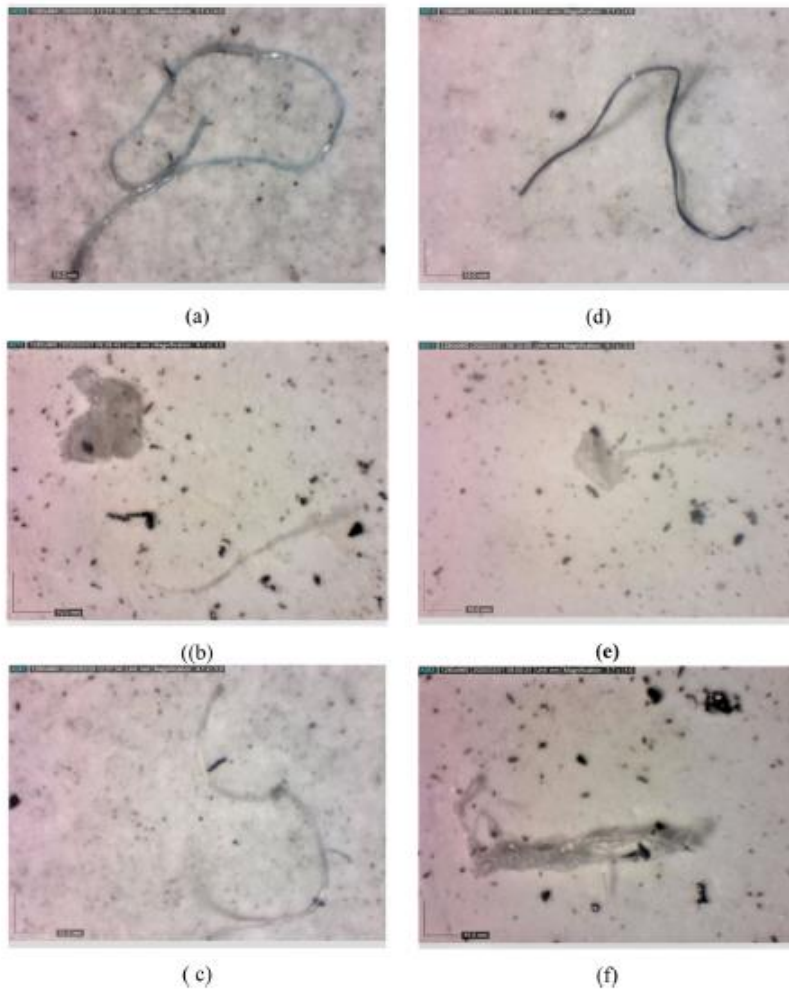


**Slika 10.** FTIR spektar pripremljenih ferrofluida <sup>[7]</sup>

Eksperimentalno dokazan najbolji ferrofluid, korišten je kako bi se uklonila mikroplastika iz uzorka otpadne vode iz stvarnog života. U ovom je slučaju proučavana otpadna voda iz praonice odjeće. Uzorak otpadne vode prikupljen je iz perilice rublja sa standardnim opterećenjem od oko 15 komada odjeće u kojoj se nalazila jedna šalica tekućeg deterdženta. Jedna je litra vode uzeta nakon prvog ciklusa pranja. 500 ml vode potom je filtrirano na aparaturi za filtraciju sa vakuumom, kroz filter papir pora veličine 0,45  $\mu\text{m}$ . Aparatura za filtraciju namjestila se tako da je lijevak namješten na bocu za filtraciju nakon čega je spojena vakuum pumpa na bočni izlaz boce. Lijevak se par puta isprao prije samog početka filtracije kako ne bi bile prisutne nikakve nečistoće. Prilikom filtracije korištena je aluminijska folija koja je prekrivala lijevak te tako štitila smjesu mikroplastike od zagađivača. Svih 500 ml uzorka vode provedeno je kroz filter papir nakon čega je filter papir pažljivo prebačen u petrijevu zdjelicu. Petrijeva je zdjelica potom 24 h čuvana u desikatoru (isušivaču) prije nego što se krenulo na analizu mikroplastike. <sup>[7]</sup>

Potom je mikroplastika zaostala na filter papiru proučavana optičkim secirajućim mikroskopom (Olympus SZ51) koji nudi zoom raspon od 0.8x – 4x. Secirajuća je mikroskopija vrlo značajna metoda u određivanju fizikalnih karakteristika mikroplastike. Na slikama su prikazana vlakna i fragmenti mikroplastike koji su se nalazili na filter papiru. Ti su fragmenti mikroplastike pažljivo prebačeni pincetom u čistu vijalu u kojoj se nalazila destilirana voda. Zapaženi su oblik, boja, debljina i veličina mikroplastičnog fragmenta za što bolju identifikaciju. Vijala sa mikroplastikom je zatim poslužila u eksperimentu sa

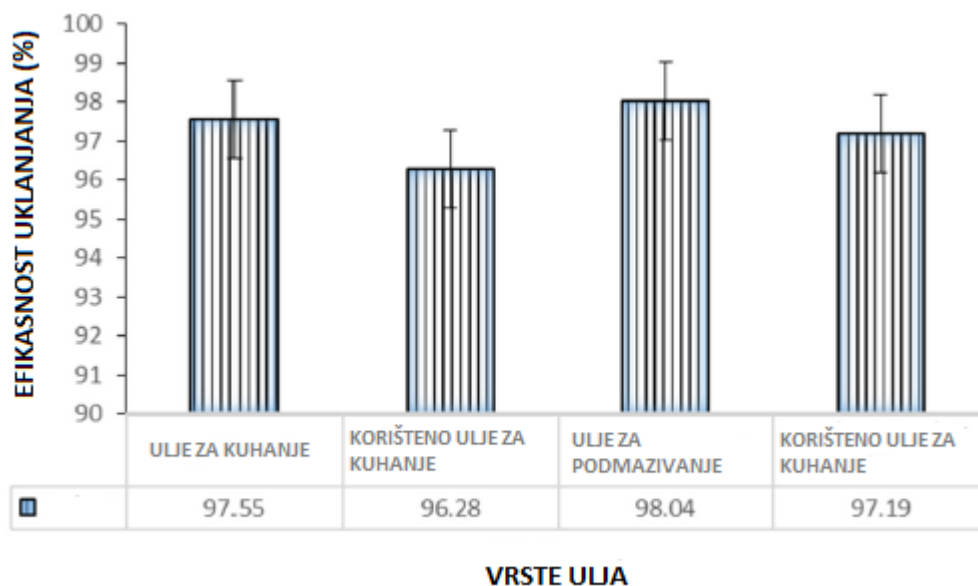
ferofluidom, dok je ostatak vodene otopine filtriran slično prošlom koraku. Mikroplastika zaostala na filter papiru ponovno je sortirana pincetom pod mikroskopom. [7]



**Slika 11.** Prikaz mikroplastičnih fragmenta i mikrovlakana izvučenih iz otpadne vode [7]

Ovim je eksperimentom [7] ustanovljeno da najveću efikasnost ima ulje za podmazivanje. Ono je pokazalo visokih 98 % učinkovitosti u uklanjanju mikroplastike. Moguće objašnjenje jest to da je to ulje vrlo stabilno jer je u potpunosti načinjeno od ugljikovodičnih veza (C-H veza). Ulje za kuhanje uz ugljik-vodik veze sadrži i masti koje su načinjene od triestera. Triesteri su organski spojevi sačinjeni od triju hidroksilnih grupa poznatijim pod imenom glicerol (tri masne skupine, svaka od kojih sadrži jedan dugački ugljikovodični lanac (R) te karboksilnu skupinu (- COOH)). Uočeni su mali i niski pikovi na spektru ferofluida načinjenog od ulja za kuhanje u prisutnosti magnetskog polja. Kod ferofluida od ulja za podmazivanje uočeni su veliki pikovi što označava da su oni privukli više mikroplastike na sebe. Nadalje već korišteno ulje ima veću viskoznost zbog nekih faktora poput temperature ili zagađivača koji se nalaze unutar ulja. Visoka viskoznost ulja uvelike utječe na kapilarno

prodiranje ulja u male polimerne pore. Ulje visoke viskoznosti sporije će prolaziti kroz pore polimera u usporedbi sa tekućinama manje viskoznosti. Čisto je ulje prozirno te nema zagađivača što znači da ima manju viskoznost te može privući više mikroplastičnih čestica. [7]



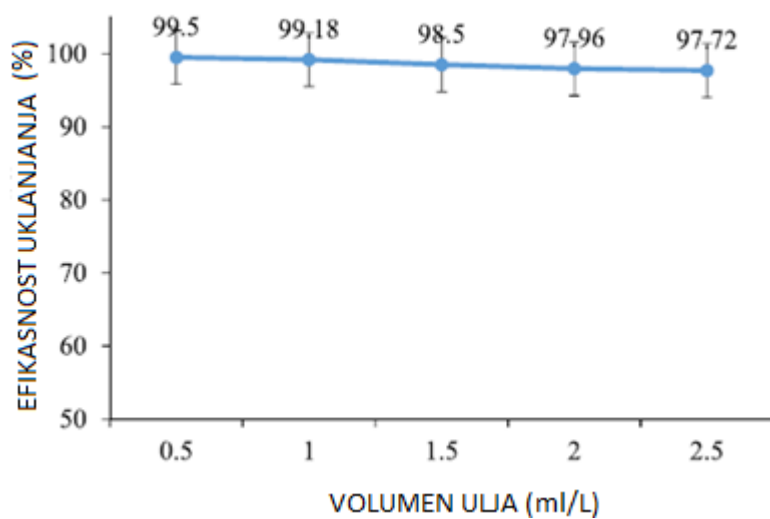
**Slika 12.** Efikasnost uklanjanja mikroplastike korištenjem ferrofluida sačinjenog od različitih vrsta ulja (volumen ulja: 2.5 ml, magnetit: 0.5 g/L uzorka) [7]

Visoki viskozitet može ometati prodiranje ulja u pore čime će se smanjiti sposobnost sorpcije. Općenito teža ulja teže prolaze kroz pore dok se lakša ulja lakše upijaju u površinu polimera. To objašnjava zašto su i u ovom slučaju lakša nekorištena ulja efikasnija nego već korištena ulja koja su ekstrahirala manje mikroplastike iz vodene otopine. [7]

### 2.3.1. Efekt volumena ulja

Sljedeći promatrani parametar nakon vrste ulja jest volumen ulja. Korišteni su različiti volumeni ulja (0,5 ml/L, 1 ml/L, 1,5 ml/L, 2 ml/L, 2,5 ml/L) kako bi se ustanovilo ovisi li ekstrakcija mikroplastike o volumenu ulja koji se nalazi u ferrofluidu. Rezultati ukazuju na to da se ekstrakcija mikroplastike povećava sa smanjenjem volumena korištenog ulja. Najefikasnijim ferrofluidom pokazao se onaj koji je sačinjen od 0,5 ml/L ulja (slika 13). Njegova je efikasnost uklanjanja mikroplastike iznosila 99,5%. Naime ovim je eksperimentom pokazano da se dodatkom ulja u ferrofluid, efikasnost uklanjanja mikroplastike smanjuje. [7]

Što više čestica mikroplastike privuče i zarobi ulje to će magnetiti uspjeti ukloniti veći postotak mikroplastike iz vode. Objašnjenje je to da hidrofobni materijali inhibiraju sorpciju vode te povećavaju kapacitet sorpcije ulja jer između vode i ulja nema jakih veza. Jako hidrofilne molekule ostaju suspendirane u vodenoj otopini dok jako hidrofobne čestice ostaju u ulju. Čestice mikroplastike hidrofobne su prirode stoga će one radije ostati u uljnom matriksu. Kohezija ulja i polimernog matriksa omogućuje stabilnost strukture te konzistentnost apsorpcije ulja. U stvarnom okolišu, zbog tih karakteristika ferrofluid će biti stabilan i pod utjecajem valova, vjetra i sunca te se lako može izvaditi sa površine vode pomoću magnetskog polja. [7]



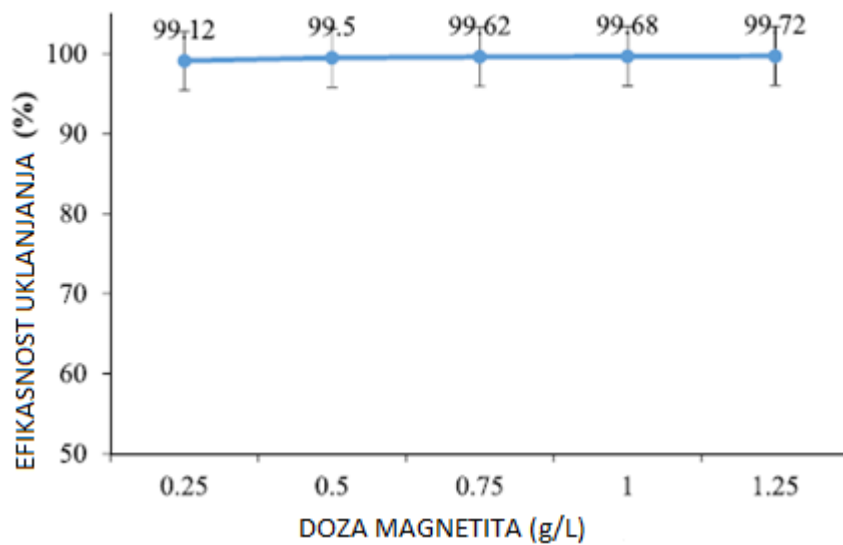
**Slika 13.** Efikasnost uklanjanja mikroplastike u odnosu na volumen ulja [7]

Proveden je i T test kako bi se ustanovila korelacija dviju varijabli, odnosno ovisi li efikasnost uklanjanja mikroplastike značajno o volumenu ulja. T testom je pokazano da postoji značajna ovisnost dviju varijabli. Promijeni li se dakle volumen ulja promijenit će se i efikasnost uklanjanja mikroplastike. [7]

### 2.3.1 Utjecaj količine željeznog oksida

Učinkovitost ferrofluida procijenila se i na temelju količine željezovog oksida u ferrofluidu. Kod ferrofluida sa uljem za podmazivanje sa konstantnim volumenom ulja od 0,5 ml/L mijenjana je količina željeznog oksida kako bi se ustvrdila efikasnost ferrofluida. Uzorak sa 0,25 g/L željeznog oksida pokazao je najmanju učinkovitost od 99,11%. Povećanjem količine

željeznog oksida povećala se učinkovitost uklanjanja mikroplastike na 99,72%. Nema velike razlike u efikasnosti u ferrofluidima pripremljenima sa drukčijim količinama željeznog oksida (u rasponu od 0,25-1,25 g/L) dakle moguće je koristiti i samo malu količinu željeznog oksida kako bi ferrofluid bio povoljan za ekstrakciju mikroplastike. Mala količina željeznog oksida učinit će ferrofluid elektro pozitivnim što će uzrokovati brzo povezivanje ulja i mikroplastike. Djelovanjem vanjskog električnog polja na ferrofluid mijenjaju se njegova svojstva poput viskoznosti. Sile interakcije magnetnog dipola aktiviraju aglomeraciju čestica što uzrokuje povećanje viskoznosti. [7]



**Slika 14.** Efikasnost uklanjanja mikroplastike u odnosu na različite količine magnetita [7]

Iz prijašnjih je istraživanja ustvrđeno da toplinska vodljivost kontinuirano raste s povećanjem jakosti magnetskog polja do određene mjere. Toplinska vodljivost raste s povećanjem doze magnetske čestice. Na temelju dobivenih rezultata, pri 1,25 g/L magnetita učinkovitost uklanjanja ferrofluida bila je najviša, ali je očekivano da se daljnjim povećanjem koncentracije magnetita može smanjiti učinkovitost uklanjanja. [7]

I za procjenu ovisnosti nadodane količine FeO o efikasnosti uklanjanja mikroplastike proveden je t-test. Vrijednost Pearsonove korelacije iznosila je 0,8989, što je blizu 1, a t ukazuje na postojanje jake veze između te dvije varijable. Zaključak je da kako se masa FeO povećava, učinkovitost uklanjanja ferrofluida također se povećava. [7]

### 2.3.3. Fizikalne i kemijske karakteristike ferrofluida

Pretražna elektronska mikroskopija korištena je kako bi se ustvrdila površinska morfologija ferrofluida baziranog na ulju. SEM slike ukazuju na to da je većina čestica  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sferičnog oblika sa grubom površinom. Aglomeracija čestica koja je bila prisutna u uzorku onemogućila je definiranje ostalih oblika u ferrofluidu. Aglomeracija čestica vjerojatno je bila prisutna zbog pojačanog magnetskog dipolnog momenta zbog međučestičnih interakcija. Veličina nanočestica teško je bila određiva odnosno na temelju SEM slika ona se nije mogla ustanoviti.

Uzorak ferrofluida za FTIR karakterizaciju pripremio se tako da je ferrofluid pomiješan sa KBr prahom u hidrauličkoj preši. Pronađene su karakteristične veze na  $558.58\text{ cm}^{-1}$  što je povezano sa Fe-O vezom što je potvrdilo postojanje magnetske jezgre što je bilo više naglašeno u nanočesticama magnetita. Pik na  $3423.86\text{ cm}^{-1}$  karakterističan je za hidroksilnu skupinu ( $-\text{OH}$ ) vode koja se koristila u sintezi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanočestica.  $2924.12\text{ cm}^{-1}$  može se povezati sa C-H vezom ugljikovodika. <sup>[7]</sup>

### 2.3.4. Ekstrakcija, identifikacija i kvantifikacija mikroplastike iz otpadne vode

Za vrijeme ekstrakcije mikroplastike iz otpadnih voda sva je oprema trebala biti čista te prekrivena čistom aluminijskom folijom kako bi se smanjila mogućnost kontaminacije. Otpadna voda izabrana za ovu studiju bila je voda koja se koristila u kućanstvu za pranje rublja. Tekstili su veliki zagađivači koji godišnje proizvode pola milijuna tona mikroplastike. Kako sintetički tekstil stari, troši se, što ga čini izloženijem mehaničkom stresu prilikom pranja i sušenja. Zbog toga su otpadne vode perilica bogate ostacima mikroplastike. Korištenjem ferrofluida količina mikroplastike smanjena je sa 455 na 164 komada po litri što odgovara efikasnosti od 64%. Ovaj se iznos smatra zadovoljavajućim za uklanjanje mikroplastike iz otpadnih voda. Sakupljeni su svi fragmenti mikroplastike te je uočeno da su većina vlakna ili mikrovlakna. <sup>[7]</sup>

Na temelju dobivenih rezultata ferrofluid sintetiziran sa uljem za podmazivanje pokazao je najveću efikasnost uklanjanja mikroplastike. Ulje za podmazivanje sadrži lance ugljikovodika koji ga čine stabilnim zbog čega je njegova učinkovitost najviša. Preveliki volumen ulja također može utjecati na učinkovitost, ali u negativnom smislu, naime ako je ulja previše efikasnost uklanjanja mikroplastike se smanjuje. Nadalje količina magnetita također se pokazala bitnom pri sintezi ferrofluida. Povećanjem praha magnetita povećava se jakost

magnetskog polja, a samim time i efikasnost ekstrakcije mikroplastike korištenjem magneta.  
[7]

## **2.4. Analize korištene za proučavanje mikroplastike**

Analiza mikroplastike može se podijeliti na identifikaciju, kemijsku karakterizaciju te na kvantifikaciju. Metode koje se koriste za identifikaciju su razne metode mikroskopije poput stereomikroskopije, za kemijsku se karakterizaciju mogu koristiti Ramanova spektroskopija kao i Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) te na kraju za kvantifikaciju plinska kromatografija [20]

### **2.4.1. FTIR analiza**

FTIR je kratica za "Fourierovu transformaciju infracrveno" i najčešći je oblik infracrvene spektroskopije. Princip FTIR spektroskopije je da infracrveno (IR) zračenje prolazi kroz uzorak te se dio zračenja apsorbira. Zračenje koje prolazi kroz uzorak zabilježi se, a budući da različite molekule sa svojim različitim strukturama proizvode različite spektre, oni se mogu koristiti za identifikaciju i razlikovanje među molekulama. Na taj način, spektri su gotovo jedinstveni. [19]

FTIR je poželjna metoda infracrvene spektroskopije jer ne uništava uzorak, znatno je brža od starijih tehnika, mnogo je osjetljiviji i precizniji. FTIR je preferiran upravo jer koristi interferometra, koji je infracrveni "izvor" te omogućuje veću brzinu, kao i Fourierove transformacije. Fourierova transformacija predstavlja matematičku funkciju koja rastavlja valove te na temelju vremena vraća frekvenciju vala. "Izlaz" interferometra je graf poznat kao "interferogram". Fourierova transformacija će biti ta koja će pretvoriti interferogram u dijagram spektra infracrvene spektroskopije koji se prepoznaje i dalje koristi. [18]

IR spektar predstavlja snimku apsorbiranog svjetla kao funkciju valne duljine. Kada svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli dolazi do apsorpcije dakle frekvencije radijacije i vibracije moraju biti iste da bi došlo do apsorpcije. Glavna je svrha IR spektroskopije identifikacija funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Jačina veze, masa atoma u vezi (uz istu jakost veze) i vrsta vibracije odredit će apsorpcijsku poziciju. Jačina se veze može odrediti iz energije disocijacije molekule. [19]



Trostruke veze (koje su jače) vibrirat će pri višim frekvencijama od dvostrukih veza dok će dvostruke veze vibrirati pri višim frekvencijama od jednostrukih veza. IR spektar molekule obično sadrži veliki broj pikova. Dodatni pikovi rezultat su preklopljenih (overtone, harmonic) pikova koji su slabiji i niže frekvencije. IR je poput otiska presta ('fingerprint') molekule jer je jedinstven za pojedinu molekulu. <sup>[19]</sup>

| VEZA | RASPON FREKVENCIJE (CM <sup>-1</sup> ) |
|------|--|
| C≡C  | 2100–2260                              |
| C≡N  | 2220–2260                              |
| C=C  | 1620–1680                              |
| C=O  | 1630–1780                              |

**Slika 15.** Prikaz raspona frekvencija za različite višestruke veze <sup>[19]</sup>

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1 Metodologija

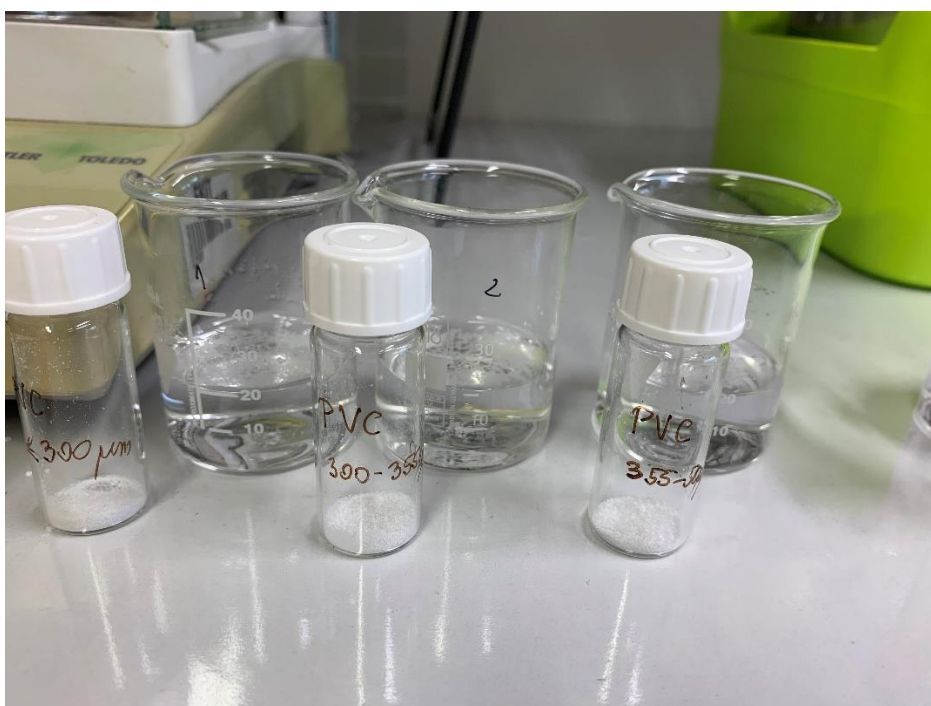
Za ovaj su eksperiment korišteni su destilirana voda, polistiren (PS) i polivinil klorid (PVC) u tri različite veličine: <300 μm, 300-350 μm te 350-500 μm koji su poslužili kao uzorci mikroplastike, toner koji sadrži željezov oksid (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) te sintetsko ulje pripremljeno na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.



**Slika 16.** Uzorci mikroplastičnih čestica polivinil klorida (PVC) te polistirena (PS) u rasponu od  $<300\text{-}500\ \mu\text{m}$  korištenih u eksperimentu

### 3.3.1. Priprema vodene otopine s česticama mikroplastike

U 20 ml vode nadodano je 0,04 g mikroplastičnih čestica.



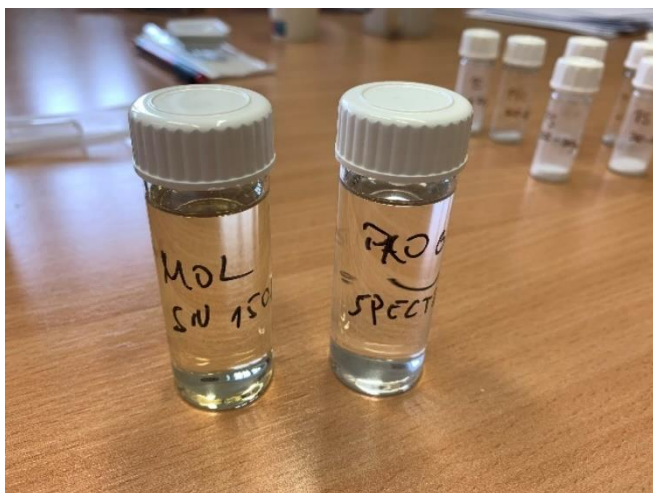
**Slika 17.** Uzorci mikroplastike PVC-a u rasponu od  $<300\text{ do }500\ \mu\text{m}$  te pripremljene vodene otopine s mikroplastičnim česticama



**Slika 18.** Uzorci mikroplastike PS-a u rasponu od  $<300$  do  $500 \mu\text{m}$  te pripremljene vodene otopine s mikroplastičnim česticama

### 3.3.2. Priprema ferrofluida te njegova primjena u ekstrakciji mikroplastike

Za pripremu ferrofluida isprobano je ulje za kuhanje, odnosno biljno suncokretovo ulje te sintetsko i spektralno ulje pripremljeno na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Biljno se ulje pokazalo kao neadekvatno jer nije došlo do stvaranja koloida, drugim riječima čestice se tonera nisu dispergirale u ulju. Spektralno je ulje reagiralo na sličan način čime je također stvaranje ferrofluida bilo neuspješno. Kada je sintetsko ulje pomiješano zajedno sa česticama tonera stvorena je homogena smjesa koja se kasnije pokazala uspješnom u uklanjanju mikroplastičnih fragmenata iz otopine. Za stvaranje ferrofluida pomiješano je  $0,8 \text{ g}$  tonera te  $8,8 \text{ g}$  sintetskog ulja. Sintetsko je ulje služilo kao tekućina nosač u ferrofluidu. Načinjeni se ferrofluid nadodao u suspenziju mikroplastičnih čestica načinjenom od  $20 \text{ ml}$  destilirane vode te približno  $0,04 \text{ g}$  mikroplastičnih čestica. U svaku se otopinu nadodao  $1 \text{ ml}$  ferrofluida. Nakon dodavanja ferrofluida u mikroplastičnu suspenziju, smjesa je jako promiješana. Pomoću magneta na kojem se nalazila plastična folija ekstrahirao se ferrofluid zajedno sa privučnim česticama mikroplastike.



**Slika 19.** Uzorci ulja korišteni za pripravu ferrofluida – sintetsko ulje te spektralno ulje



**Slika 20.** Pripremljeni ferrofluid korišten u eksperimentalnom dijelu

### **3.3.3. Analiza mikroplastike u vodenom mediju**

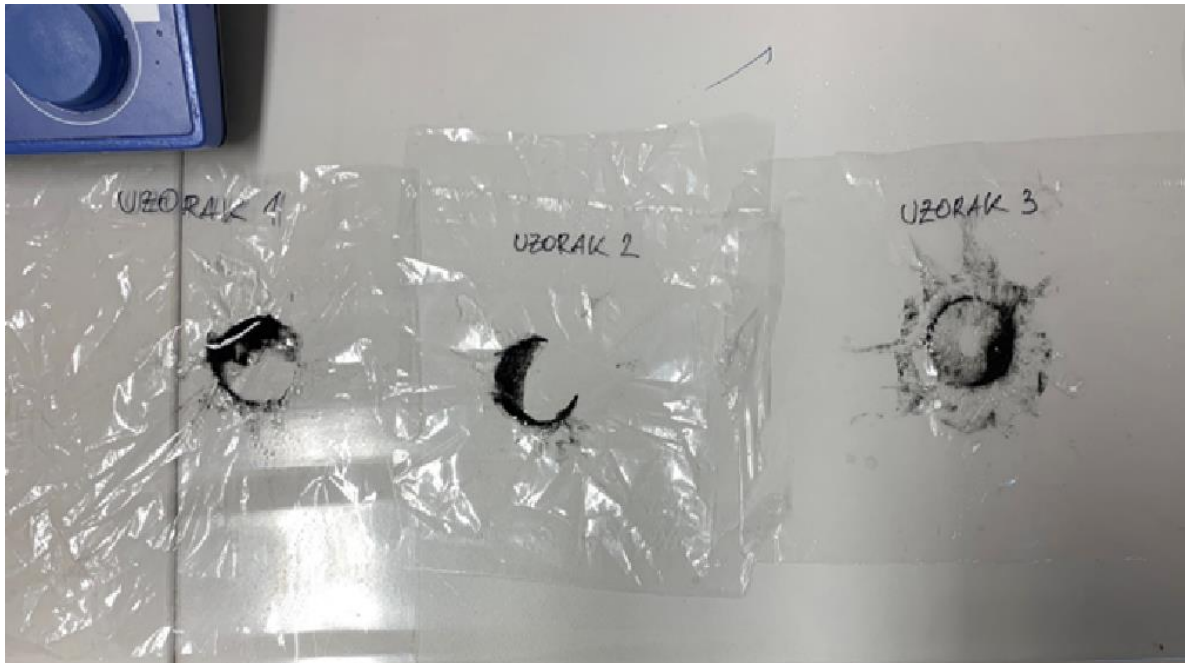
Nakon što se pomoću magneta odstranio dio mikroplastičnih čestica, plastika na kojoj se nalazio ferrofluid sa uklonjenim dijelom mikroplastičnih čestice ostavljena je da se posuši 5 dana u toploj prostoriji kako bi se odstranila voda iz uzorka. Potom je uzorak ferrofluida odveden na FTIR analizu. Infracrvena spektroskopija Fourierove transformacije provedena je na uređaju Perkin Elmer *Spectrum One FT-IR Spectrometer* (slika 21.) koji se nalazi u Zavodu za fiziku Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Analizirano je 6 uzorka ferrofluida sa

ekstrahiranim česticama mikroplastike. Nakon svakog je uzorka metalna pločica prebrisana acetonom. Potrebno je svega nekoliko sekundi analize svakog uzorka na spektrometru (manje od 30 sekundi).

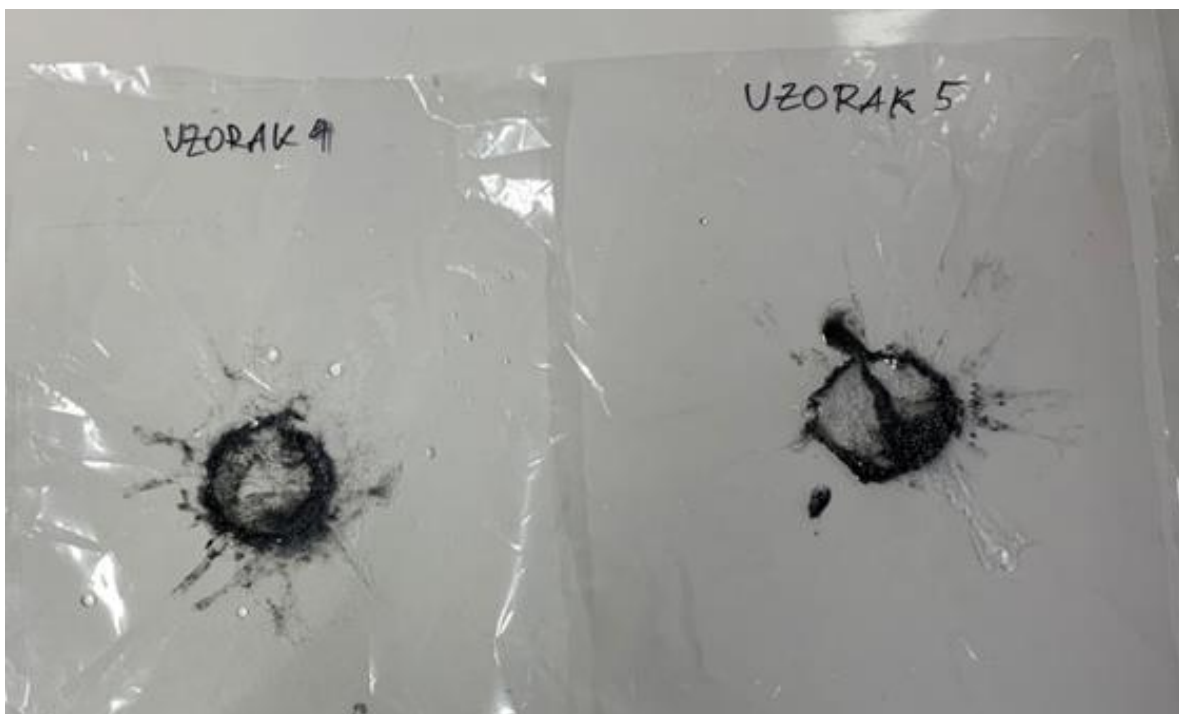


**Slika 21.** Uređaj Perkin Elmer *Spectrum One FT-IR Spectrometer*

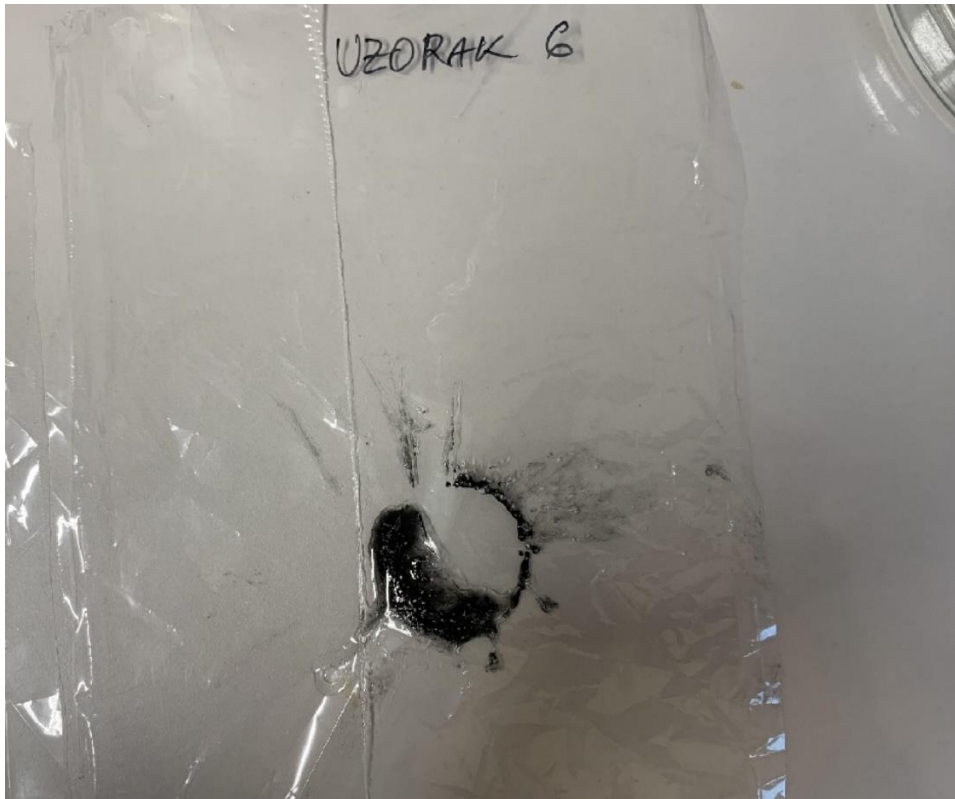
## 4. REZULTATI I DISKUSIJA



**Slika 22.** Uzorci (1-3) ferofluida sa mikroplastičnim česticama PVC-a odstranjenih iz pripremljenih vodenih otopina



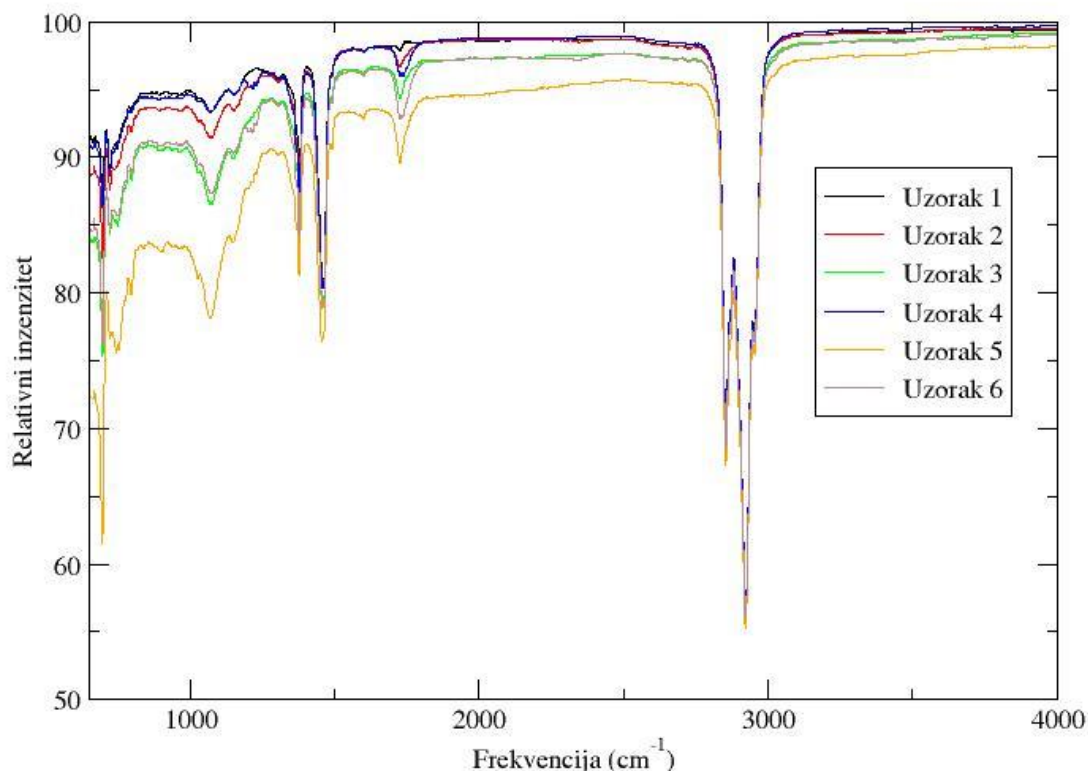
**Slika 23.** Uzorci ferofluida (4,5) sa mikroplastičnim česticama PS-a odstranjenih iz pripremljenih vodenih otopina



**Slika 24.** Uzorak (6) ferrofluida sa mikroplastičnim česticama PS-a odstranjenih iz pripremljene vodene otopine

Odmah nakon ekstrakcije magnetom na plastičnim su se folijama mogle uočiti mikroplastične čestice. Na uzorcima 4,5 i 6 lakše se uočavaju polistirenske mikročestice. Čestice PVC-a također su vidljive, ali u manjoj mjeri.

## Infracrveni spektri uzoraka



**Slika 25.** FTIR spektrogram uzoraka ferrofluida sa mikroplastičnim česticama

**Tablica 1.** Uzorci sa odgovarajućom veličinom i vrstom mikroplastičnih čestica

| Uzorak | 1       | 2          | 3          | 4       | 5          | 6          |
|--------|---------|------------|------------|---------|------------|------------|
| PVC    | <300 μm | 300-355 μm | 355-500 μm | /       | /          | /          |
| PS     | /       | /          | /          | <300 μm | 300-355 μm | 355-500 μm |

Na spektru su vidljivi karakteristični pikovi na 560 cm<sup>-1</sup>, 700 cm<sup>-1</sup>, 1400 i 1500 cm<sup>-1</sup> te na 1750 i 2800 cm<sup>-1</sup>. Pik na otprilike 2800 cm<sup>-1</sup> predstavlja sp<sup>3</sup> C-H istežanje karakteristično za sintetsko ulje koje je prisutno u ferrofluidu kao nosač. Dva pika na približno 1400 i 1500 cm<sup>-1</sup> također pripadaju ulju ferrofluida, a predstavljaju CH<sub>3</sub> i CH<sub>2</sub> savijanje. Pikovi na poziciji od 700 cm<sup>-1</sup> karakteristični su za dugi lanac molekule ulja. Pik na 560 cm<sup>-1</sup> predstavlja vezu Fe-O. Sa interferograma vidljivo je da dolazi do promjene u veličini pika na otprilike 1750 cm<sup>-1</sup> također do karakterističnih manjih pikova dolazi i na rasponu od 1200 do 1400 cm<sup>-1</sup>. Vidljivo je kako



se pik na području od  $1750 \text{ cm}^{-1}$  povećava s povećanjem čestica što znači da se više mikroplastike ekstrahiralo povećanjem veličine čestica. Uzorak 1 koji predstavlja vodenu otopinu sa česticama PVC-a manjih od  $300 \mu\text{m}$  pokazuje najmanji pik na tom području dok uzorak 3 pokazuje najveći pik (u slučaju PVC-a). Općenito su pikovi polistirena izraženiji od pikova polivinil klorida. To ukazuje na to da se polistiren lakše ekstrahirao ferofluidom od PVC-a. Objašnjenje je da se polistiren zbog svoje strukture i svojih svojstava lakše veže u ulje ferofluida što omogućuje bolju učinkovitost ove metode. Kod polistirena je također vidljiv trend povećanja pika s povećanjem veličine mikročestica pa je tako uočen najveći pik kod uzorka 6 koji sadrži čestice od  $355\text{-}500 \mu\text{m}$ .

**Tablica 2.** Masa vodene otopine s mikroplastičnim česticama prije ekstrakcije te nakon ekstrakcije magnetom te masa dodanih i uklonjenih mikročestica

| Uzorak                   | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       |
|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| m vodene otopine prije   | 49,0075 | 51,5965 | 52,1986 | 53,6060 | 51,0388 | 52,7695 |
| m vodene otopine poslije | 48,9821 | 51,5688 | 52,1659 | 53,5771 | 51,0069 | 52,7361 |
| m ukupne mikroplastike   | 0,0383  | 0,0367  | 0,0427  | 0,0393  | 0,0397  | 0,0380  |
| m uklonjenih čestica     | 0,0254  | 0,0277  | 0,0327  | 0,0289  | 0,0319  | 0,0334  |

$$\gamma = m/V$$

(12)

**Tablica 3.** Izračunate masene koncentracije mikroplastičnih čestica unutar vodenog medija

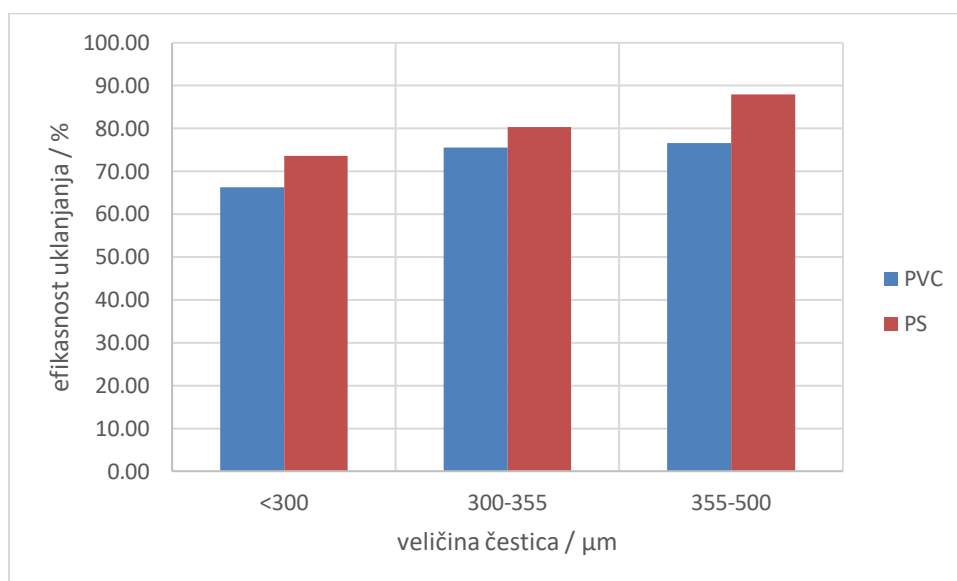
| Uzorak   | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Volumen vode / ml  | 20,1116 | 20,4926 | 19,9458 | 21,1440 | 19,7448 | 19,6906 |
| Masa mikroplastičnih čestica / g   | 0,0383  | 0,0367  | 0,0427  | 0,0393  | 0,0397  | 0,0380  |
| Početna masena koncentracija $\times 10^{-3}$ / $\text{g cm}^{-3}$ ( $\Upsilon_{\text{poč}}$ ) | 1,9044  | 1,7909  | 2,1408  | 1,8587  | 2,0107  | 1,9299  |
| Masena koncentracija uklonjenih čestica $\times 10^{-3}$                                       | 1,2629  | 1,3517  | 1,6394  | 1,3668  | 1,6156  | 1,6962  |

$$efikasnost\ uklanjanja\% = \frac{\gamma\ uklonjenih\ \check{c}estica}{\gamma\ po\check{c}etna} \times 100\%$$

(13)

**Tablica 4.** Izračunate efikasnosti uklanjanja mikroplastičnih čestica iz vodenih otopina

| Uzorak                    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Efikasnost uklanjanja / % | 66,31 | 75,48 | 76,58 | 73,53 | 80,35 | 87,89 |



**Slika 26.** Grafički prikaz efikasnosti uklanjanja mikroplastičnih čestica PVC-a i PS-a u ovisnosti o veličini čestica

Izračunom masene koncentracije uklonjenih čestica mikroplastike te efikasnosti uklanjanja čestica ferrofluidom potvrđeni su rezultati dobiveni FTIR metodom. Dakle efikasnost uklanjanja bila je najmanja kod PVC čestica <300 μm nakon čega slijede čestice od 300-355 μm te na kraju s najboljim učinkom čestice od 355-500 μm. Također se ponovno uočava kako čestice polistirena imaju bolji učinak uklanjanja.

## 5. ZAKLJUČAK

Proizvodnja plastike drastično se povećala u posljednjih nekoliko desetljeća zbog njezine mehaničke stabilnosti te niske cijene, međutim unatoč njezinim prednostima ona je jedan od značajnijih izvora zagađenja okoliša. Postojanje mikroplastike unutar podvodnog svijeta uzrokuje poremećaje u organizmu, gušenje i izgladnjivanje vodenih organizama. Upravo zbog svoje male veličine imaju vrlo katastrofične posljedice jer mogu poremetiti rad membrana stanica. <sup>[8]</sup> Mikroplastični komadići mogu se prenijeti i u ljudski organizam konzumacijom morskih plodova ili pitke vode u kojoj je ustvrđeno postojanje mikroplastike. Zbog svoje velike specifične površine mogu adsorbirati razne kemijske zagađivače i patogene koji se potom u prihvatljivim uvjetima mogu otpustiti u vodeni okoliš ili u organizmu. O ozbiljnosti situacije govori i činjenica da je Europska unija 2018. godine donijela strategiju uklanjanja mikro/nano plastike iz otpadnih voda prije nego se one puste u okoliš. Potrebno je primijeniti određene metode uklanjanja mikroplastike kako bi zaštili okoliš i zdravlje ljudi kao i morskog svijeta. <sup>[12]</sup>

Uklanjanje mikroplastike nanoferofluidima privlači sve više pozornosti upravo zbog njihove velike aktivne površine te sposobnosti privlačenja raznih zagađivala. Metoda sa ferrofluidima pokazala se korisnom i u odstranjivanju uljnih mrlja iz mora te se mogla prilagoditi za uklanjanje MP/NP-a. Magnetske čestice koje se najčešće koriste kao komponente ferrofluida su magnetit i cobaltov ferit. Njihova je prednost što se magnetske čestice zajedno sa mikroplastičnim komadićima lako izvlače pomoću magneta. Mikroplastične su čestice u većini slučajeva hidrofobne zbog čega ih ulje prisutno u ferrofluidu može privući. Također čestice željeznog oksida na sebe lako vežu ugljikovodike stoga se mikroplastika i na taj način privlači ferrofluidom. Magnetom je moguće odstraniti ferrofluid iz vodene otopine jer on sadrži magnetske čestice, a zajedno s njim izvlače se i mikročestice plastike.

U ovom je istraživanju sintetiziran ferrofluid od sintetskog ulja. Kao mikroplastika poslužile su mikročestice polistirena (PS) te polivinil klorida (PVC). Provedena je FTIR analiza 6 uzorka ferrofluida sa mikroplastičnim česticama. Na FTIR spektrogramu vidljivi su pikovi karakteristični za ulje ferrofluida na  $2800\text{ cm}^{-1}$  koji predstavlja  $\text{sp}^3$  C-H istezanje te na  $1400\text{ cm}^{-1}$  i  $1500\text{ cm}^{-1}$  koji predstavljaju  $\text{CH}_3$  i  $\text{CH}_2$  savijanje. Do promjene u veličini pika dolazi na  $1750\text{ cm}^{-1}$  tako da je pik uzorka 1 najmanji, a uzorka 6 najveći. Uzorci 1,2 i 3 predstavljaju čestice mikroplastike PVC-a, dok uzorci 4,5 i 6 predstavljaju mikročestice polistirena. Iz

dobivenog se spektrograma može zaključiti da se povećanjem čestica od 300 do 500  $\mu\text{m}$  povećava količina uklonjenih mikročestica iz vodene otopine. Moguće je objašnjenje to da ferrofluid zbog svoje površinske napetosti ostvaruje jače veze sa većim česticama. Na taj način više je mikroplastike ekstrahirano u slučaju uzorka sa česticama veličine 355-500  $\mu\text{m}$ . Također su općenito pikovi polistirena veći od pikova polivinil klorida što znači da je ta vrsta mikroplastike podložnija uklanjanju ferrofluidom. Izračunom efikasnosti ferrofluida na temelju izvaganih masa prije i nakon ekstrakcije potvrđeni su rezultati dobiveni FTIR spektrogramom. Naime najveća je efikasnost uklanjanja postignuta kod uzorka 6 koji je sadržavao čestice polistirena u rasponu od 355-500  $\mu\text{m}$ . Uočeno je i da je efikasnost uklanjanja manja za polivinil klorid u usporedbi sa polistirenom.

Usporedbom ovih rezultata s rezultatima navedenog istraživanja [7] vidljivo je da su se u ovom eksperimentu koristile mikročestice više kontroliranih veličina dok je u drugom eksperimentu korištena samo jedna vrsta mikroplastičnih čestica (2 mm). Iz tog je razloga u ovom eksperimentu moguće doći do zaključaka kako veličina i vrsta čestica utječu na ekstrakciju mikroplastike te se pokazalo da se čestice veličine 355-500  $\mu\text{m}$  najlakše uklanjaju ferrofluidima dok čestice manje od 300  $\mu\text{m}$  imaju najnižu učinkovitost ekstrakcije. Pokazano je i da se čestice polistirena lakše uklanjaju od čestica polivinil klorida.

U drugom je eksperimentu naime više promatran sastav ferrofluida te je zaključeno kako je nekorišteno ulje za podmazivanje učinkovitije od biljnog ulja, a isto tako da i količina ulja i magnetskih čestica utječe na performans ferrofluida. Moguće objašnjenje jest stabilnost ulja za podmazivanje jer je to ulje u potpunosti načinjeno od ugljikovodičnih veza dok ulje za kuhanje uz ugljik-vodik veze sadrži i masti koje su načinjene od estera. Nadalje veća doza magnetskih čestica povećava jakost magnetskog polja pa je i učinkovitost ekstrakcije nešto veća. Što se tiče količine ulja eksperimentalno se pokazalo da povećanjem količine ulja efikasnost opada.

## 6. LITERATURA

- [1] Anthony L. Andrady, *Microplastics in the marine environment*, Marine Pollution Bulletin, North Carolina State University, Raleigh ,2011
- [2] Hale R. C., Seeley M. E., La Guardia M. J., Mai L., Zeng E. Y. A Global Perspective on Microplastics. *Journal of Geophysical Research: Oceans* volume 125, issue 1, January 2020. <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1029/2018JC014719>
- [3] <https://koprivnica.hr/wp-content/uploads/2019/02/Vrste-plastike-i-kako-se-reciklira.pdf> pristupljeno 1.10.2022.
- [4] <https://www.bbc.co.uk/newsround/64172701>, pristupljeno 11.11.2022.
- [5] Luca Nizzetto, *Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin?* *Environmental Science & Technology*, Norwegian Institute for Water Research, NO-0349, Oslo, Norway
- [6] P.C. Fannin, *Measurement of the a.c. susceptibility of small particles*, Magnetic properties of fine particles, 1992
- [7] Sofiah Hamzah, *Synthesis, characterisation and evaluation on the performance of ferrofluid for microplastic removal from synthetic and actual wastewater*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021.
- [8] Luzangela Martinez and Bumjung Kim, *Removal of Microplastics in Water using Oil-based Ferrofluid solution*, New Jersey City University
- [9] *Ferrofluids: Introduction* Encyclopedia of Materials: Science and Technology ISBN: 0-08-0431526 pp. 3093–3102
- [10] [https://www.horiba.com/fra/applications/energy-and-environment/microplastics/?gclid=CjwKCAjw9qiTBhBbEiwAp-GE0SozEI8nGssCyXmULbFVUVyaDoKcIAe4k9HXD5BxO6lQpZBmxWvSnhocYxsQAvD\\_BwE](https://www.horiba.com/fra/applications/energy-and-environment/microplastics/?gclid=CjwKCAjw9qiTBhBbEiwAp-GE0SozEI8nGssCyXmULbFVUVyaDoKcIAe4k9HXD5BxO6lQpZBmxWvSnhocYxsQAvD_BwE) pristupljeno 21.10.2022
- [11] Gabriella F. Schirinza, d , Ignacio Pérez-Pomedab, d , Josep Sanchísa, d , Cesare Rossinic, Marinella Farréa, d, \* , Damia Barcelóa, *Cytotoxic effects of commonly used nanomaterials and microplastics on cerebral and epithelial human cells*,
- [12] Katerina Novotna *Microplastics in drinking water treatment – Current knowledge and research needs*, Science of the Total Environment, Prague, Czech Republic, 2019
- [13] Philip, John; Laskar, Junaid M, *Optical Properties and Applications of Ferrofluids—A Review*, American Scientific Publisher, <https://doi.org/10.1166/jon.2012.1002>

- [14] K.Raj, R.J.Boulton, *Ferrofluids- Properties and Applications*, Ferrofluidics Ltd, Seacourt Tower, Botley, Oxford OX20JP 1987 [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(87\)90139-7](https://doi.org/10.1016/0261-3069(87)90139-7)
- [15] Voit, W., Kim, D. K., Zapka, W., Muhammed, M., & Rao, K. V. (2001). *Magnetic behavior of coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles in ferrofluids*. *MRS Proceedings*, 676. doi:10.1557/proc-676-y7.8
- [16] C. Scherer, A. M. Figueiredo Neto, *Ferrofluids: Properties and Applications*, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brazil, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2005
- [17] Biplob Kumar Pramanik, Sagor Kumar Pramanik, Sirajum Monira, *Understanding the fragmentation of microplastics into nano-plastics and removal of nano/microplastics from wastewater using membrane, air flotation and nano-ferrofluid processes*, School of Engineering, RMIT University, Melbourne, VIC, 3000, Australia b Department of Civil and Structural Engineering, Faculty of Engineering and Built Environment, Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Selan
- [18] <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ftir-spectroscopy>, pristupljeno: 12.12.2022.
- [19] Škorić Irena, *Molekulska spektroskopija*, nastavni tekst, Zagreb
- [20] Patricija Majer, *Mikroplastika u vodi*, Završni rad, Rijeka 2022