

KJ2900: BACHELORPROSJEKT I KJEMI

Korleis ulike typar aerogel kan brukast til å fjerne olje frå havet

Ragnhild Lea Ertesvåg
Rettleiar: Karina Mathisen
Vår 2020



Institutt for Kjemi
Fakultet for naturvitenskap
Noregs teknisk-naturvitenskapelige universitet

Samandrag

Ei rekke forsøk har blitt utført opp igjennom tidene for å finne den beste metoden for fjerning av olje frå havet. Metodene som har blitt nytta kan klassifiserast som biologiske, kjemiske og fysiske metodar.^[1] Nokre av dei kjemiske metodene som er i bruk er svie på staden og størkning. Problemet med desse metodene er at dei er kompliserte å utføre og har høg kostnad. Dei biologiske metodene er tidkrevjande og ein må ta hensyn til pH, temperatur og oksygeninnhald. Dei fysiske metodane brukar blant anna bommar for å fjerne olja, men det er ofte ueffektivt. Til dags dato er det absorpsjon som har vist seg å vere mest effektivt ettersom absorbantar har evne til å fjerne alt av ønska stoff. Absorpsjonstida vil variere mellom dei ulike absorbentane ein nytter seg av, men ein må også ta hensyn til at absorpsjonen blir påverka av temperatur, der varmare temperatur gir høgare absorpsjon. Det er eit stort utval av absorbantar tilgjengelig på markedet, slik som aktivt kol og sagflis. Desse fungerer til absorpsjon av små oljesøl, men lid ofte av därlege absorpsjonsevner grunna absorpsjon av både vatn og olje. Dette gjer at dei er ikkje eigna til store oljesøl i havet sjølv om dei er kostnadsvenlege.^[2] Eit lovande materiale innan oljeabsorpsjon frå havet er aerogel. Ein aerogel er eit sterkt materiale med låg tettleik og høg porositet, noko som gjer den til eit godt val som absorbent. Aerogel kan absorbere både polare og upolare sambindingar, avhengig av kva som er ønskt å absorbere. Ein har sett nærmere på aerogelens absorpsjonsevne og ettersom aerogel er eit relativt nytt materiale er det framleis mykje å forske på, der ein kan forbetre styrke og absorpsjonsevner.

Aerogelar er ikkje berre éin type materiale bestående av éi bestemt sambinding. Ein kan lage aerogelar av mange forskjellige samansetningar slik som silika, karbon-nano-røyr, cellulose og aluminium.^[3] Ein har sett nærmere på silika-aerogel og cellulose-aerogel, meir spesifikt resirkulert cellulose-aerogel laga av papp og papiravfall. Både silika- og den resirkulerte cellulose-aerogelen er gode olje-absorbenter når dei har blitt gjort superhydrofobe ved hjelp av anten methyltrimetoxysilan, MTMS eller tetraethyl-ortosilikat, TEOS. Absorpsjonsevna til aerogelane er nokså like sjølv om dei har ulike samansetningar, men ved å sjå på resultat frå ulike forsøk ser ein at den resirkulerte cellulose-aerogelen har absorbert heile 20.5 gram råolje/gram aerogel medan silika-aerogelen har absorbert 11.02 gram diesel/gram aerogel. Utryggleiken ligg i at ein ikkje veit kor lenge silika-aerogelen har vore i kontakt med olja og at det ikkje er tatt i bruk same olje under forsøka for dei to aerogelane. Dersom ein ser på absorbentane frå eit berekraftig synspunkt er det den resirkulerte cellulose-aerogelen som er vinnaren ettersom den kan produserast frå papp og papiravfall, har den beste absorpsjonsevnen frå forsøka som har blitt utført, ikkje negativt påverkar det marine økosystemet og den er billegare å produsere, noko som skapar interesse for produsentane.

Innhald

Samandrag	2
Introduksjon	4
1 Teori	5
1.1 Typar aerogel	5
1.2 Framstilling	7
1.3 Eigenskapar	8
2 Diskusjon	10
3 Konklusjon	14

Introduksjon

Berekraft har blitt eit sentralt begrep i dagens samfunn. Det å finne nye, grønare metodar innan energikjelder er viktigare enn nokon gang. Noreg er eit land med stort potensial innan vasskraft og vindkraft, der vasskraft er noko ein har nytta seg av i lang tid, medan vindkraft framleis er i utvikling. Begge desse metodene er fornybare og miljøvennlege energikjelder.^[4] Sjølv om Noreg har tilgang til både vasskraft og vindkraft, står oljekrana framleis open. Olje er det som har gjort Noreg til eit rikt og velståande land sidan det først blei funne olje på norsk sokkel i 1969. Interessen for ei ny energikjelde er stor, men vi lever i eit kapitalistisk samfunn og det er då ønskt å nytte ei energikjelde som er økonomisk vinnande. For tida er denne energikjelda olje og Noreg vil ikkje gå vekk frå denne endå. Sjølv om Noreg hadde stoppa oljekrana så er det ei rekkje andre land som først og fremst ikkje prioriterer berekraft og ikkje er interessert i nye løysingar med mindre det fører med ei god forteneste. Det ser difor ut som oljeeventyret ikkje er over endå.

Oljesøl er sett på som ei av dei verste katastrofane som det marine økosystemet kan utsetjast for og førekjem som oftast frå transport, produksjon og lagring av olje.^[1] Eit av dei største oljeutsleppa skjedde i 1979 då det var ein eksplosjon på ein oljeplattform i Mexico-gulfen. Då blei heile 475 000 tonn med råolje sleppt ut i havet.^[5] Noreg har ikkje hatt slike katastrofale oljesøl, men kvar dråpe med olje i havet er med på å skade det marine økosystemet. Det er difor essensielt å finne ein god metode for å fjerne olja frå havet. Det finst mange ulike måtar å fjerne olja, men ikkje alle har vist seg å vere særleg effektive eller bra for miljøet, der diverse materialer som har blitt nytta kan føre til ei sekundær forureining. Absorpsjon har vist seg å vere mest effektivt ettersom denne metoden kan fjerne all olje frå åstaden, men ein må velje materiale som ikkje vil påverke omgjevnadane negativt. Ein har starta å leite etter ein absorbent som er billig, effektiv, ikkje giftig og ikkje negativt påverkar det marine økosystemet på andre måtar. Tidlegare har ein brukt absorbentar slik som organiske material frå planter, men desse absorberar både olje og vatn, i tillegg til at dei ikkje har særleg god absorpsjonsevne.^[1] Her viser aerogelen eit stort potensiale, ettersom aerogelar er svært porøse materialer med gode absorpsjonseigenskapar. I tillegg kan dei gje rast superhydrofobe slik dei ikkje absorberar noko vatn, men det blir ikkje gått i detalj om korleis dette blir gjort. Det blir gått nærmare på kva ein aerogel er, ulike typar aerogel, dens eigenskapar og kort om framstilling. Deretter ser ein på tilgjengelighet, produksjon, pris og effekten dei har på miljøet.

Aerogel er eit populært materiale grunna eksepsjonelle eigenskapar og dette har skapt eit stort forskningsfelt. Materiale har blitt tatt meir i bruk i løpet av dei siste tiåra og ein finn stadig nye bruksområder for aerogelen. Det blir nytta av ei rekkje ulike bedrifter og selskap som blant anna NASA, der aerogelen har vist stort potensiale for vidare forskning. Aerogelens evne til absorpsjon er blitt godt nytta dei siste åra der det har blitt utført mange testar for å finne den beste typen og dei optimale forholda for absorpsjon. Olja som har blitt absorbert kan

også bli gjenopptatt frå aerogelen slik aerogelen kan brukast på nytt, men dette blir ikkje gått igjennom i detalj.

1 Teori

Omgrepet aerogel stammar frå starten av 1930-talet, der den amerikanske kjemikaren Samuel Kistler laga materialet ved å erstatte væska i ein gel med gass utan at gelens solide nettverk blei øydelagt.^[3] Det å oppretthalde aerogelens struktur er essensielt, ettersom det er nettverket som gjer aerogelen ulik frå andre porøse materiale.^[6] Kistler syntetiserte ei rekke med ulike typar aerogelar, der silika-aerogel er den som er mest brukt. I tillegg lukkast Kistler med å lage aerogelar av blant anna alumina, wolfram og cellulose.^[3]

1.1 Typar aerogel

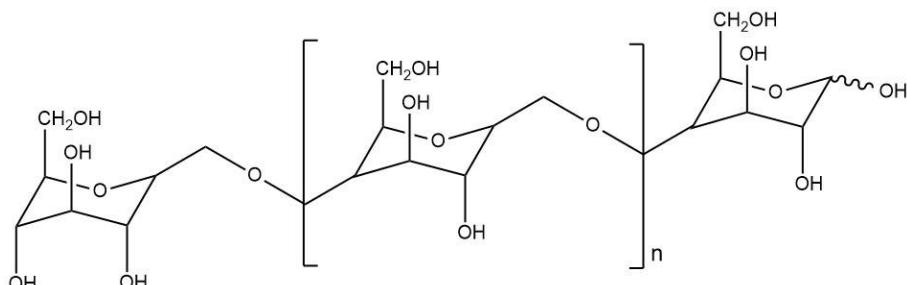
Aerogel er eit av det lettaste, mest gjennomsiktige faste stoffet som eksisterer, der silika aerogel er det som er mest nytta.^[7] Silika-aerogel kan bli laga av silisiumdiosid (SiO_2), natriumsilikat (Na_2SiO_3), eller andre silisium-sambindingar.^[3] Ein kan også ha CF_3 -funksjonalisert silika-aerogel der CF_3 -gruppa vil enkelt auke hydrofobisiteten til aerogelen på ein rimelig måte.^[8:9] Aerogelane nemnt ovanfor kan framstillast ved bruk av sol-gel metoden. Ein typisk aerogel beståande av silika vil innehalde meir enn 96% luft, der dei resterande 4% av aerogelen vil vere SiO_2 .^[10] Silika-aerogelens nettverk inneheld mikroporer, mesoporer og makroporer, men dei fleste av porene vil vere mesoporer. Desse har ein storleik på 2-50 nm.^[11] Dersom ein har ei blokk med silika-aerogel kan den framstå som ei nesten gjennomsiktig sky, dette kan ein sjå i figur 1.1. Det er eit lett materiale, så det vil nesten ikkje kjennast ut som ein held noko.



Figur 1.1: Silika aerogel kan sjå ut som ei sky av frozen røyk og det kjennest ut som ein lett, tørr svamp. Courtesy NASA/JPL-Caltech - NASA Stardust Website

Ein anna type aerogel er organiske aerogelar av cellulose. Cellulose nyttast som regel til å lage kommersielle produkt som papir, men grunna styrken til materialet kan det også nyttast til å lage aerogel.^[1] Cellulose-aerogelen har biokompatibiliteten, fornybarheita og nedbrytbarheita til cellulose i tillegg til dei typiske eigenskapane til aerogel. Strukturen til cellulose-aerogel kan skildrast som ein type nanofelt. Dette viser til fibrillene, dei finaste trådane ein har i organisk vev, i cellulosen som er arrangert i eit tilfeldig tredimensjonalt nettverk.^[12] Dersom ein lagar aerogelar frå nanofiber-cellulose vil ein få ein struktur med mesoporer. Når ein lagar aerogel av papp og papiravfall kallast det for resirkulert cellulose-aerogel og ein ender opp med makroporer i eit tredimensjonalt nettverk, men materialets høge porositet og låge tettleik kan samanliknast med aerogelen som er samansett av nano-cellulose.^[1]

Kjemisk sett består cellulosen av ei 1-4 linka kjede av β -D-glukopyranose som er kopla ved oksygenbruene slik som vist i figur 1.2. Ein har tre typar cellulose-aerogel, der den første typen er naturlege cellulose-aerogelar, som er blant anna nanocellulose- og bakterielle-aerogelar. Ein har også aerogelar som blir laga av cellulosederivat og regenererte cellulose-aerogelar.^[13] Utsjånaden til cellulose-aerogel varierar etter kva materiale som er blitt brukt til produksjon, men den ser oftast kvit eller kremfarga ut.



Figur 1.2: Cellulose-kjede der den ikkje-reduserande enden er til venstre og den reduserande enden er til høgre. Illustrasjonen er laga i ChemDraw Professional 16.0

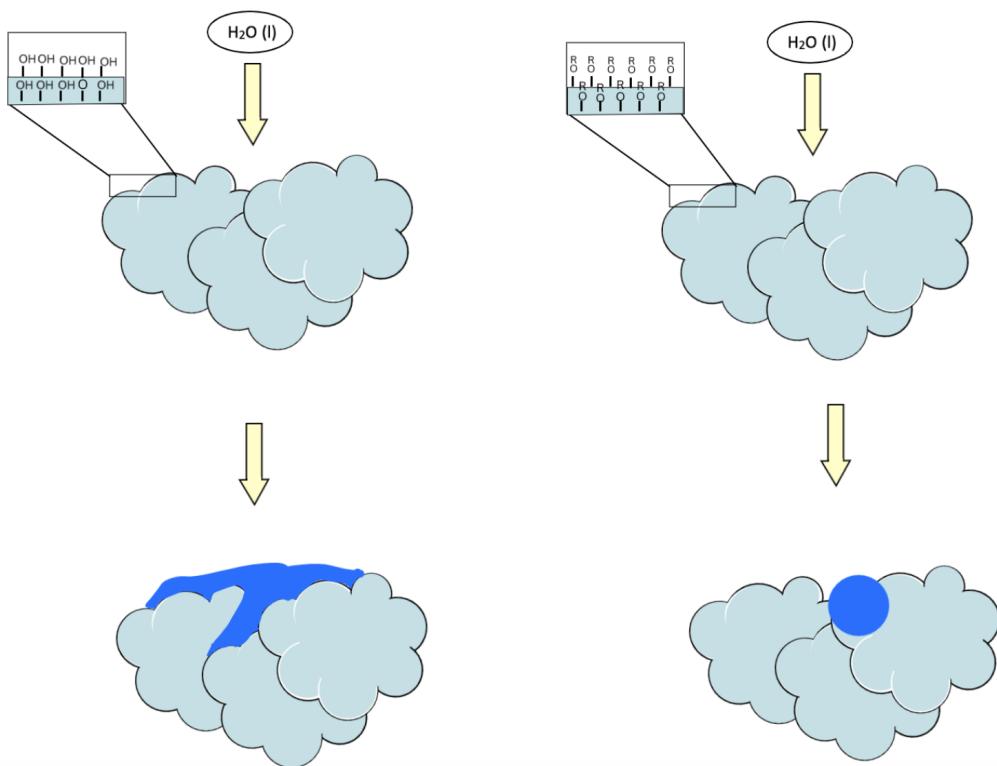
I tillegg til dei ovannemnde aerogelane så kan ein ha uorganiske aerogelar, beståande av TiO_2 , SnO_2 , V_2O_5 og Al_2O_3 . Ein kan også ha syntetiske polymer-baserte aerogelar, der ein polymer er ei kjemisk sambinding bestående av molekul i kjeforme. Eit døme på dette er polyvinylklorid.^[3] Desse aerogelane kan lagast om til tynne filmar som er stabile sjølv om dei blir utsett for høge temperaturar.^[6] Ein anna type aerogel er naturlige makromolekylbaserte aerogelar, desse kan bestå av blant anna protein eller hemicellulose. Det finst også andre karbonbaserte aerogelar enn dei som er laga av cellulose. Desse kan vere oppbygd av karbonnanorør eller grafen, men dei er kostbare og blir ikkje produsert i like store mengder.^[13]

1.2 Framstilling

Ein aerogel kan framstillast ved å fjerne væska i ein gel utan å øydelegge gelens originale nettverk, slik at den har same form og volum som gelen. Dette kan gjerast ettersom gelen består av ei væskefase og fast-fase som er uavhengige av kvarandre.^[14] Sjølvve syntesen av aerogel er enkelt delt opp i tre delar: gel-preparering, aldring av gelen og tørking av gelen.^[13] Når ein er på det siste steget av syntese av aerogel så skal ein tørke gelen. Ved fordamping av væska i gelen får ein danna eit kapillært trykk som kan føre til at porene i gelen kan reduserast i storleik, noko som er uønska. For å unngå dette problemet så plasserte Kistler gelen i eit trykkammer der han heva temperaturen og trykket over væska sitt kritiske punkt.^[14] Denne metoden fikk namnet superkritisk ekstraksjon, SCE. Når ein brukar SCE vil væska gå over i ein superkritisk tilstand og vil ikkje lenger oppføre seg som ei væske. I den superkritiske væska vil alle molekyla ha nok energi til å kunne røyre seg fritt i tillegg til at overflatespenninga forsvinn.^[14] Etter dette så luftar ein ut væska og kjøler den ned ved bruk av ein inert gass. Det var slik Kistler produserte den første aerogelen. Ulempa med denne metoden er at den kravde mykje tid og førebuing, noko som førte til lite utvikling innan feltet.

Grunna vidare framgang i teknologien nytta i syntese og tørking av gel kom ein med ei ny metode for produksjon av aerogel i 1962.^[13] Denne metoden fikk namnet sol-gel og baserte seg på danning av faste stoff frå små molekyl ved hjelp av ein sol, slik materialet kan innta den ønskja forma. Vidare utvikling kom på 80-talet der ein brukte superkritisk karbondioksid, CO₂. Dei nye metodene er meir effektive og tidsparande, noko som gjorde at det blei lettare og mindre tidkrevjande å framstille aerogelar. Ettersom det finst fleire ulike framstillingsmetodar for aerogel må ein velje den som er best tilpassa for den aerogelen ein ønskjer å lage. Når ein framstiller silika-aerogel er det mest vanleg å nytte seg av sol-gel metoden.^[10] Ved framstilling av cellulose aerogel kan ein bruke superkritisk tørking med CO₂, ettersom dei superkritiske tilstandane vil beholde den originale porositeten som "våt" cellulose har.^[15]

Aerogelens overflate er naturlig hydrofil, men dersom ein tilsett spesifikke stoff under framstillinga av ein aerogel kan ein gjere den superhydrofob. Stoffa ein må tilsette er methyltrimetoxysilan, MTMS eller tetraetyl-ortosilikat, TEOS, men det finst også andre alternativ. Kva ein vel av desse sambindingane er avhengig av prisen, der TEOS er eit billegare alternativ. Når ein gjer aerogelen superhydrofob så erstattar ein dei hydrofile hydroksyl-gruppene med hydrofobe methylgrupper, slik ein modifiserer overflata. Ein har tre ulike metodar for å gjere dette og det er ved bruk av derivatiseringsmetodar, dampfase-behandling og med-prosedyre teknikkar.^[16] Organiske sambindingar slik som olje vil difor kunne gjennomtrenge porene, altså bli absorbert av aerogelen. Aerogelen vil derimot ikkje kunne absorbere polare stoff, slik stoffet blir verande på overflata av aerogelen og ikkje gå inn i porene. Dette er illustrert i figur 1.3.



Figur 1.3: Den hydrofile aerogelen (venstre) let vatn spreie seg på overflata og gå inn i porene medan den superhydrofobe aerogelen (høgre) ikkje gjer dette slik vatnet blir liggande som ein dråpe på overflata. Illustrasjonen er basert på Tina Kristiansens masterppgåve: *Growth Limitations of Copper Nanoparticles in Silica Aerogels: An In Situ XAS Study* figur 2-3 s. 17 NTNU, 2009

1.3 Eigenskapar

Verda har utvikla seg mykje sidan Kistler laga den første aerogelen på 30-talet. Kistler såg allereie då potensialet til aerogelar, der det kunne nyttast for isolasjon, fortjukningsmiddel, vassavstøting og katalyse.^[3] Men med teknologiens utvikling har nye bruksområder til aerogelar oppstått. Nokon av desse er bruksområdene er isolasjon til romferger, samling av romstøv i verdsrommet og absorpsjon av olje ved store oljesøl.^[17;18;19] Det er aerogelens unike struktur som gir grunnlag til fleire av materialets eigenskapar, blant anna den låge termiske konduktiviteten til materialet, som kjem frå den porøse strukturen i gelen. Materialet har i tillegg optiske, akustiske, mekaniske, elektriske og gode absorpsjon eigenskapar.^[14]

Ein aerogel kan vere samansett av opp til 99.98% luft og framleis er materialet stivt.^[1] Dette gjer at materialet er svært lett, men sterkt. Ein aerogel kan tåle opptil fleire gonger si eiga vekt, men dette vil variere ettersom ulike aerogelar har ulik styrke. Silika-aerogelar er skjøre og dersom ein utsett silika-aerogelen for vesentleg mykje kraft, så vil nettverket i gelen brytast saman og materiale går i stykker.^[2] For cellulose-aerogelar vil ikkje dette skje, ettersom cellulose-aerogelen er meir fleksibel.^[1] Ei nyskapning av aerogelar kom når ein forsterka

silika aerogelar med polymerar. Ved bruk av denne metoden vil ein kunne endre gelens overflate når den reagerar med polymeren. Som resultat får ein eit tynt lag med polymer på den indre overflata av aerogelen. Dette styrkar aerogelen, slik den ikkje lenger er like skjør. Dette kan gjerast utan å endre dei andre eigenskapane til materialet.^[6]

Porene i ein aerogel kan vere i nanometer rekjkjevidde, noko som gjer at porene ikkje er synleg for mennesket sitt blotte auge.^[6] Aerogelens porer er så små at luftmolekyl ikkje kan røyre seg fritt gjennom materialet. Dette fører til dårleg varmeoverføring gjennom materialet og det er dette som gir opphav til materialets låge termiske konduktivitet. Dette vil gjelde for alle typar aerogel. Grunna materiale sitt høge smeltepunkt kan det nyttast til blant anna samling av romstøv og isolasjon på romferger. Det kan også brukast til kommersielle produkt, men desse kjem ofte i pellet-form eller som komposit saman med andre materiale.^[6]

I figur 1.1 ser ein at aerogelen framstår som blå. Dette kjem av dei optiske eigenskapane til materialet, der det kan ha optisk overføring på opptil 90% av lyset i den synlege delen av spekteret.^[7] Aerogelen er blå for den same grunnen himmelen er blå. Dei små partiklene materiale er bygd opp av spreier det blå lyset. Dersom ein ser rett gjennom aerogelen så kan den framstå som gul eller raudaktig.^[6] Det er ikkje berre aerogelens porositet, låge termiske konduktivitet, absorpsjonsevne og optiske eigenskapar som gjer materiale eksepsjonelt. I tillegg til desse eigenskapane har aerogel eit høgt spesifikt overflateareal samt låg brytningsindeks, dielektrisk konstant og lydfart.^[7]

Aerogelar er ultralette, porøse materiale som kan nyttast som absorbenter, men det er visse krav stilt for at eit materiale skal kunne definerast som ein god absorbent. Materiale må ha ein høg opptakskapasitet, god hydrofobisitet, vere gjenbrukbar og nedbrytbar.^[8;10] Når eit materiale har desse eigenskapane er det ein god absorbent for olje. Aerogelar innehar alle desse eigenskapane grunna store overflateareal, høg porositet og låg tettleik. I tillegg vil den skum-liknande opne strukturen la partiklar av ulike storleikar gjennomtrenge materiale.^[19] Absorpsjonsprosessen av olje er styrt av Van der Waals krefter og kapillær-effekten i tillegg til dei hydrofobe interaksjonane mellom olja, den nytta absorbenten, oljens viskositet og porene i absorbenten.^[1] Kva ein aerogel absorberar er avhengig om aerogelen er hydrofil eller hydrofob. Dersom ein aerogel er hydrofil vil den kunne absorbere vatn og andre polare stoff, medan hydrofobe aerogelar kan absorbere organiske løysingar slik som olje. Som nevnt under avsnittet om framstilling, så kan ein gjere ein aerogel superhydrofob, noko som gjer at materialet vil vere fullstendig vassavstøytande. Dette er ein god eigenskap dersom ein skal nytte materialet til å absorbere olje. Når aerogelar absorberar olje så vil mengde absorbert olje vere gitt i gram olje/gram aerogel.^[1]

2 Diskusjon

Hittil er det absorpsjon som har vist seg å vere den mest effektive og kostnadsvenlege måten for å fjerne forureiningane av olje frå havet. Dette er grunna absorbentar har moglegheit til å fjerne all olje frå der det blei sølt, slik det ikkje etterlatast nokon form for restar som kan påverke det marine økosystemet. Dei andre nemnde metodane er biologiske, kjemiske og fysiske metodar, men desse har vist seg å vere mindre effektive og berekraftige enn absorbentar. Ein har tidlegare tatt i bruk naturlege absorbentar slik som ris-skål, kokosnøtt-skål og sukkerrør-bagasse.^[20] Problemet med desse absorbentane er at dei har låg absorpsjonsevne samt dei kan absorbere både vatn og olje samtidig, noko som ikkje er ønskt. Andre typar som har blitt tatt i bruk er til dømes uorganiske absorbentar og syntetiske organiske polymera. Desse materiala har låg absorpsjonskapasitet og dårlig selektivitet, slik det ikkje berre er olje som blir absorbert, noko som gjer dei mindre eigna til absorpsjon av olje frå havet.^[21] I tillegg til dette har tidlegare brukte absorpsjonsmaterialer lang nedbrytingstid, noko som kan føre til sekundær forurensing, der absorbentane sjølv verte verande i naturen og negativt påverke det marine økosystemet.^[1] Det er difor nødvendig å finne eit materiale som er miljøvenleg, nedbrytbar, effektivt og gjerne fornybar, slik ein kan handtere oljesøl på best mogeleg måte.

Aerogelar har ei rekkje med ulike eksepsjonelle eigenskapar. Når eit materiale har så gode eigenskapar som til dømes høg porøsitet og låg termisk konduktivitet kan det vere rart å tenke at materialet kan brukast til noko så enkelt som absorpsjon. Det er aerogelens høge opptakskapasitet, hydrofobisitet, gjenbrukbarheit og evne til å bli brote ned som gjer materialet til ein god kandidat for fjerning av oljesøl, noko som kan redde det marine økosystemet og sette eit grunnlag for ei meir berekraftig framtid. I motsetnad til tidlegare nemnde absorbentar er aerogelar eit ultralett, porøst materiale som har vist seg å vere ein svært god oljeabsorbent som kan absorbere fleire gonger si eiga vekt. Aerogelar er ikkje giftige og dersom ein nyttar seg av rett type aerogel kan ein bruke dei til oppsamling av olje frå havet utan at det påverkar det marine økosystemet. Dette er med tanke på aerogelar som er naturleg nedbrytbare slik som cellulose-aerogelar.^[20]

For at aerogel skal kunne absorbere olje må ein gjere dei superhydrofobe ved bruk av MTMS eller TEOS.^[22] MTMS vil gje gode resultat for absorpsjon av olje, men dette stoffet er dyrt å bruke og ein kan heller bruke TEOS, som eit billigare alternativ. Ved å gjere aerogelar superhydrofobe vil dei kunne absorbere opp til fleire gangar si eiga masse med olje sidan dei ikkje lenger absorberer noko vatn.^[22] Kor mykje olje som blir absorbert er avhengig av typen aerogel, type olje og temperaturen i vatnet, der absorpsjonsevnene aukar med aukande temperatur. Når ein gjer resirkulerte cellulose-aerogelar superhydrofobe ved bruk av MTMS vil dei ha ein stabil super-hydrofobisitet i over fem månader.^[20] Dette gjer at aerogelen kan bli verande lenge i havet for å utføre oljeabsorpsjonen.

Silika-aerogel er den mest utbredte av dei forskjellige typane ein har av aerogel. For å nytte silika-aerogelen som olje-absorbent må ein først gjere materialet

hydrofobt. Superhydrofobe silika-aerogelar får ein ved bruk av sol-gel metoden og tilsetjing av MTMS/TEOS. Desse har vist seg å vere gode olje-absorbentar, men sjølv om silika-aerogel er ein god absorbent så er det fleire kriterier som gjer at den ikkje er ein like god absorbent som andre typar aerogel. Silika-aerogelen er sterkt, men skjør, noko som er ugunstig. Dette kan ordnast med forsterking ved bruk av polymerar, men det er framleis ikkje optimalt. Materialet er heller ikkje nedbrytbart og kan skape ei sekundær forureining dersom den ikkje blir rydda opp frå naturen når den nyttast. I tillegg er aerogelen dyr å framstille i forhold til cellulose-aerogel, men dersom ein finn ein billegare måte å framstille silika-aerogelen på så kan materialet vere eit alternativ til absorpsjon av større oljesol. Det som er essensielt då er at ein samlar inn alt av den nyttia aerogelen som har absorbert olje og aerogelen som ikkje har absorbert noko olje, slik det ikkje verte liggjande restar i havet som ikkje blir brote ned. Ein anna faktor er at den kan berre brukast ein til to gangar før nettverket i aerogelen har brutt vesentlig saman.^[22] Ettersom vi lev i eit forbrukarsamfunn er det ønska å finne eit alternativ som er meir miljøvenleg og dermed kan nyttast fleire gonger, sidan ein slepp å produsere like mykje av materiale og heller bruke det om og om igjen.

Innanfor silika-aerogel finst det fleire ulike typar aerogel, slik nemnt i teorien. Ein av dei ulike typane er CF₃-funksjonalisert silika-aerogel. Denne er gjort superhydrofob ved bruk av MTMS. Når ein har denne i pulverform kan ein absorbere olje opp til 14 gangar så mykje som aerogelens originale vekt.^[8] Når aerogelen er i pulverform dannast det ein emulsjon med olja som blir absorbert. CF₃-funksjonalisert silika-aerogel kan også brukast som større bitar av aerogel, dette gjev betre resultat enn det ein får i pulverform og ein får heller ikkje danna ein emulsjon. Denne typen aerogel kan brukast vertfall to gongar, noko som er gunstig. I tillegg kan den funksjonaliserte silika-aerogelen absorbere olje 40-140 gangar betre enn ikkje-funksjonalisert silika-aerogel.^[8] Her møter ein på den same problemstillinga som ein har med den normale silika-aerogelen der materialet ikkje er nedbrytbart og vil bli verande i naturen, med mindre ein har ein effektiv måte å fjerne materiale frå havet.^[10] I tillegg har ein nytt MTMS for å gjere aerogelen superhydrofob, der MTMS er dyrare å nytte i produksjon enn TEOS.

For å finne eit grønare alternativ til oljeabsorpsjon har ein tatt i bruk cellulose-aerogelar. Desse har kombinert dei gode eigenskapane til cellulose og aerogelar. Dette fører til at ein får ein fleksibel aerogel med gode absorpsjonsevner. Cellulose-aerogelen er naturleg hydrofil grunna dens hydroksylgrupper og må gjerast superhydrofob ved bruk av anten MTMS eller TEOS.^[1] Når dette er gjort vil cellulose-aerogelen kunne absorbere olje opptil fleire gangar si eiga masse, slik som silika-aerogelen. Cellulose-aerogelen kan lagast av papiravfall, noko som er gunstig for miljøet sidan det blir produsert og kasta store mengder med papir kvar dag. Det å resirkulere papiravfall er essensielt ettersom papiravfall bidreg til 25-40% av avfallet ein må handtere og sidan det ikkje er nokon mangel på papiravfall så er det eit rimeleg materiale å bruke til produksjon av cellulose-aerogelen.^[1] Den resirkulerte cellulose-aerogelen kan i tillegg skvisast for å fjerne den absorberete olja, slik ein kan nytte seg av den fleire gongar. Etter ein har skvist

den så vil dens originale volum vere vesentlig mindre, noko som tilseier at aerogelens porøse struktur vil kollapse med store delar.^[1] Den kan fortsatt brukast som absorbent, men absorpsjonsevna har gått drastisk ned. Vidare bruk viser ikkje særlig forandring i struktur og aerogelen vil ha omtrent lik absorpsjonsevne som den hadde den andre gangen den blei brukt. Ein anna måte for å teste materialets gjenbrukbarheit er vakuum tørking. Ein starta med å dyppe cellulose-aerogelen i eit organisk løysningsmiddel, slik som etanol. Cellulose-aerogelen blir deretter plassert i eit vakuum-omn med ca. 50°C. Vekta til aerogelen blir målt før og etter tørking. Det har vist seg at aerogelens absorpsjonsevne held seg omtrent konstant sjølv etter fleire omgangar.^[23] Kva metode ein brukar for å fjerne olja frå aerogelen er avhengig om ein vil ekstrahere olja for vidare bruk eller effektivisere bruken av aerogelen, altså unngå skade på aerogelens nettverk.

Sjølv om den resirkulerte cellulose-aerogelen er nedbrytbar så er det ønskt å fjerne overskotsmateriale frå havet, altså plater med aerogel som ikkje har absorbert noko olje i tillegg til platene med aerogel som har absorbert olje. Dette kan gjerast ved bruk av ein magnet dersom aerogelen har blitt funksjonalisert ved bruk av eit lag med titandioksid, TiO₂ rundt aerogelen og med innlemming av magnetiske nanopartiklar av Fe₃O₄.^[2] Ved å samle opp den ubrukten aerogelen kan ein lagre det til framtidig bruk og igjen spare produksjonen for bruk av ressursar og pengar. Om dette kan gjerast for silika-aerogelen er det ikkje funne noko forskning om, men dersom det er mogleg så opnar det for ein meir miljøvennleg måte å bruke silika-aerogelen på ettersom den ikkje lenger vil bli verande i naturen og skape nokon form for sekundær forureining.

Silika- og den resirkulerte cellulose-aerogelen sin absorpsjonsevne har blitt testa ved å undersøkje kor mykje av ein type olje aerogelen absorberar ved gjeven tid og temperatur. Det er ikkje blitt tatt i bruk lik oljetype for dei to aerogelane ettersom forskarar anten har sett på cellulose-aerogel eller silika-aerogel, men ved å sjå på mengda absorbert olje får ein likevel ein indikasjon på kva type aerogel som er mest effektiv. For cellulose-aerogeler har ein sett på absorpsjonsevnen ved å bruke ulike typar råolje, medan ein har brukt raffinert olje når ein har testa silika-aerogel. Resultata er gjeven i tabell 2.1.

Tabell 2.1: Mengde absorbert olje er gjeve i gram olje/gram aerogel av de ulike oljetypane og aerogelane etter 20 minutter for den resirkulerte cellulose aerogelen men ukjent tid for silika-aerogelen. Verdiar er henta frå^[1;20;22]

	Resirkulert cellulose-aerogel	Silika-aerogel
Ruby(RB)	18.4	
Te Giac Trang (TGT)	18.5	
Rang Dong (RD)	20.5	
Bensin		10.09
Diesel		11.02

Den resirkulerte cellulose-aerogelen har høg absorpsjon av råoljene den blei testa på. Aerogelen absorberer mest av RD-råolja, dette kjem av at den olja har den lågaste viskositeten av dei tre råoljene som blei nytta i forsøket.^[1] Når ei olje har

låg viskositet så kan den trenge inn i aerogelens porøse nettverk og dette fører til ein større absorpsjon av olje. Silika-aerogelen blei testa ved bruk av diesel og bensin, der aerogelen absorberete mest diesel. Det vil sei at diesel er meir viskøst enn bensin, slik som RD er med dei to andre råoljene. Den resirkulerte cellulose-aerogelen absorberete olja på 20 minutter, medan tida det tok for silika-aerogelen er ukjend. Begge aerogelane blei testa ved 25°C, men høgrare temperaturar viste til betre absorpsjon. Ein ser i tabellen at aerogel har høge absorpsjonsevner i forhold til naturlige organiske absorbentar slik som sukkerrør-bagasse og risskal, der desse har ein absorpsjonsevne på berre 2-4 gram olje/gram materiale.^[20] Ved 40°C hadde den resirkulerte cellulose-aerogelen ein absorpsjonsevne på heile 24.4 gram olje/gram aerogel, men ved høgare temperaturs blei absorpsjonen därlegare grunna endring i oljens viskositet.^[1] I røynda er det ikkje realistisk at absorpsjon av oljesøl frå havet kan skje ved denne temperaturen. Norskehavet har ein gjennomsnittleg overflatetemperatur på 5-6°C når det er vinter og 11-12°C på sommaren.^[24] Det vil sei at oljeabsorpsjonen ikkje har den optimale absorpsjonstemperaturern, og absorpsjon vil difor førekome med ein lågare verdi.

Både silika-aerogelen og den resirkulerte cellulose-aerogelen har moglegheit til å brukast om att. Problemet er at aerogelens nettverk blir komprimert og den vil ikkje ha like god absorpsjonsevne ved gjenbruk dersom ein ønskjer å eks-trahere olja for vidare bruk. Dette er fortsatt eit betre alternativ enn å kaste absorbentane etter første bruk ettersom ein ikkje vil oppfordre til vidareføring av forbrukarsamfunnet. Her har vakuum-tørkinga eit stort potensiale der ein kan fjerne olja frå aerogelen utan å drastisk øydeleggje eller komprimere aerogelens nettverk, men dette er det ikkje mykje forsking om og det er heller ikkje noko informasjon om det fungerer på silika-aerogelen. Silika-aerogelen er ein god olje-absorbent, men når ein måler den opp mot den resirkulerte cellulose-aerogelen så fell den kort. Når ein ser på dei to absorbentane frå eit berekraftig synspunkt så vinn den resirkulerte cellulose-aerogelen av fleire årsaker. Først og fremst er cellulose-aerogelen nedbrytbar, i tillegg kan den lagast ved å resirkulere papir og papp, noko som unngår unødig avskoging. Det å resirkulere er viktigare enn nokon sinne og det er difor den resirkulerte cellulose-aerogelen har eit så stort potensiale. Sjølv om Noreg og resten av verda tek små skritt i retning mot meir berekraftige metodar så er ikkje nok at noko er bra for miljøet. For at produsentar skal sjå potensialet til eit materiale må det også vere rimeleg å produsere, og ettersom det er nok av papiravfall i verda er ikkje dette eit problem.

3 Konklusjon

Både silika-aerogel og resirkulert cellulose-aerogel har potensial til å nyttast for store oljesøl, men etter å ha sett nærmere på dei to aerogelane viser det seg at det er den resirkulerte cellulose-aerogelen som har størst potensial. Dette kjem av fleire årsaker. Begge aerogel-typene er sterke materialer, men silika-aerogelen er skjør, noko som ikkje er gunstig. Den resirkulerte cellulose-aerogelen er derimot fleksibel og nettverket i gelen vil ikkje brytast saman like lett som nettverket i silika-aerogelen. Ein anna viktig faktor er produksjonskostnad, der den resirkulerte cellulose-aerogelen har den lågaste produksjonskostnaden grunna ein lagar den frå papp og papiravfall. Ved å produsere denne typen aerogel får ein to positive utfall: produksjonsprisen er låg ettersom det nyttast avfall og ein får resirkulert papp og papir, noko som gjer at ein unngår unaudsynleg avskoging. Cellulose-aerogelen er biokompatibel, nedbrytbar og fornybar, noko som er særskilt gunstig ettersom ein stadig ser etter eit meir berekraftig og miljøvenleg alternativ. Silika-aerogelen er ikkje giftig for det marine økosystemet, men det er ikkje nedbrytbart, noko som er uheldig dersom det vert liggjande i naturen.

Sist men ikkje minst så er det den resirkulerte cellulose-aerogelen som har den største absorpsjonsevnen, der den er særskilt god til å absorbere råoljer og absorberer på det meste 20.5 gram olje/gram aerogel ved 25°C, medan silika-aerogelen absorberer 11.02 gram olje/gram aerogel. Silika-aerogelen er framleis ein god absorbent men den fell kort mot den resirkulerte cellulose-aerogelens absorpsjons-evne og andre attraktive eigenskapar. No er det viktigare enn nokon gong å finne dei mest berekraftige alternativa, og av aerogelane vi har sett på så er det den resirkulerte cellulose-aerogelen. Den er nedbrytbar, nyttar papp og papiravfall til produksjon, moglegheit for gjenbruk og påverkar ikkje det marine økosystemet. Silika-aerogelen er også gjenbrukbar, men ettersom materiale ikkje kan brytast ned i naturen og det ikkje er gjort vidare forsking i produksjon av materiale av resirkulert silika så er det den resirkulerte cellulose-aerogelen som har vist størst potensial for bruk av aerogel til fjerning av olje frå havet.

Referansar

- [1] S. T. Nguyen, J. Feng, N. Le, N. Hoang, V. Tan, and H. Duong, "Cellulose aerogel from paper waste for crude oil spill cleaning," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. Henta 29.01.2020
- [2] S. F. Chin, A. Romainor, and S. Pang, "Fabrication of hydrophobic and magnetic cellulose aerogel with high oil absorption capacity," *Materials Letters*, 2013. Henta 29.01.2020
- [3] M. Aegerter, N. Leventis, and M. Koebel, *Aerogels Handbook*. Springer, 2011. Kap. 1 s. 3-5
- [4] "Vasskraft." <https://www.statkraft.no/Energikilder/Vannkraft/>, 2020. Henta 19.03.2020
- [5] "The ixtoc oil spill in the gulf of mexico." <http://www.environmentandsociety.org/tools/keywords/ixtoc-oil-spill-gulf-mexico>, 2020. Henta 19.03.2020
- [6] T. Woods, "Aerogelens nettverk." <https://www.nasa.gov/topics/technology/features/aerogels.html>, 2011. Henta 29.01.2020
- [7] M. Aegerter, N. Leventis, and M. Koebel, *Aerogels Handbook*. Springer, 2011. Kap. 5 s. 103
- [8] J. Reynolds, P. Coronado, and L. Hrubesh, "Hydrophobic aerogels for oil-spill cleanup? intrinsic absorbing properties," *Journal: Energy Sources, Volume 23, 2001 - Issue 9*, 2010. Henta 26.02.2020
- [9] S. Lermontov, N. Sipyagina, A. Malkova, A. Yarkov, A. Baran-chikov, V. Kozik, and V. Ivanov, "Functionalization of aerogels by the use of pre-constructed monomers: the case of trifluoroacetylated (3-aminopropyl)triethoxysilane," 2014. Henta 06.04.2020
- [10] A. Olalekan, A. Dada, and O. Adesina, "Review: Silica aerogel as a viable adsorbent for oil spill remediation," *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 4, 122-131, 2004. Henta 5.02.2020
- [11] A. S. Dorcheh and M. H. Abbasi, "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization," *Journal of Materials Processing Technology*, 10-26, 2008. Henta 05.02.2020
- [12] M. Aegerter, N. Leventis, and M. Koebel, *Aerogels Handbook*. Springer, 2011. Kap. 9 s. 173-174
- [13] L. Long, Y. Weng, and Y. Wang, "Cellulose aerogels: Synthesis, applications, and prospects," *Polymers 2018*, 10, 623, 2018. Henta 05.02.2020
- [14] J. Fricke and T. Tillotson, "Aerogels: production, characterization, and applications," *Thin Solid Films 297 (1997)* 212-223, 1997. Henta 30.01.2020

- [15] T. Budtova, “Cellulose ii aerogels: a review,” *Cellulose* 26, 81–121, 2019. Henta 04.03.2020
- [16] M. Aegerter, N. Leventis, and M. Koebel, *Aerogels Handbook*. Springer, 2011. Kap. 3 s. 57-62
- [17] S. M. Jones, “Aerogel: Space exploration applications,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2006. Henta 30.01.2020
- [18] P. Tsou, “Silica aerogel captures cosmic dust intact,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995. Henta 29.01.2020
- [19] A. V. Rao, N. D. Hegde, and H. Hirashima, “Absorption and desorption of organic liquids in elastic superhydrophobic silica aerogels,” *Journal of Colloid and Interface Science* 305 (2007) 124–132, 2006. Henta 06.02.2020
- [20] J. Feng, S. Nguyen, Z. Fan, and H. Duong, “Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels,” *Chemical Engineering Journal Volume 270, 15 June 2015, Pages 168-175*, 2015. Henta 26.02.2020
- [21] W. Wan, R. Zhang, W. Li, H. Liu, Y. Lin, L. Li, and Y. Zhou, “Graphe-ne–carbon nanotube aerogel as an ultra-light, compressible and recyclable highly efficient absorbent for oil and dyes,” *Royal society of chemistry*, 2016. Henta 14.02.2020
- [22] J. L. Gurav, A. V. Rao, D. Y. Nadargi, and H. Park, “Ambient pressure dried teos-based silica aerogels: good absorbents of organic liquids,” *J Mater Sci* 45, 503–510, 2010. Henta 19.02.2020
- [23] R. Lin, A. Li, T. Zheng, and Y. Lu, L. Cao, “Hydrophobic and flexible cellulose aerogel as an efficient, green and reusable oil sorbent,” *RSC Advances*, 2015. Henta 17.04.2020
- [24] “Temperatur, saltholdighet og næringssalter i norskehavet.” <https://miljostatus.miljodirektoratet.no/tema/hav-og-kyst/havindikatorer/norskehavet/havklima/temperatur-saltholdighet-og-naringssalter-i-norskehavet/>, 2019. Henta 19.03.2020