

ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ ΜΕ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ**A. Αρναούτογλου, Κ. Συμεωνίδης*, Χ. Βιργιλίου**Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο
Θεσσαλονίκης

(*ksime@physics.auth.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία εξετάζει μια μέθοδο απομάκρυνσης μικροπλαστικών από το νερό βασισμένη στη χρήση νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου με μαγνητική απόκριση. Σε αυτό το πλαίσιο, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των μαγνητικών νανοσωματιδίων με τη μέθοδο της οξειδωτικής καταβύθισης με χρήση μικροκυμάτων και ο χαρακτηρισμός τους με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και περίθλαση ακτίνων Χ (XRD). Η απόδοσή τους στη συγκράτηση μικροπλαστικών αξιολογήθηκε για δείγματα νερού στα οποία έγινε διασπορά τεσσάρων ειδών πλαστικών υψηλής καθαρότητας, το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP), το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) και το πολυαμίδιο (Nylon). Τα νανοσωματίδια μαγνητίτη χρησιμοποιήθηκαν είτε όπως λήφθηκαν από τη σύνθεση είτε μετά από την ενσωμάτωση λειτουργικών ομάδων όπως τα κιτρικά ιόντα. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων δέσμευσης διαπιστώθηκε ότι η μέθοδος απομάκρυνσης μικροπλαστικών με μαγνητικά νανοσωματίδια αποτελεί μια ταχεία μέθοδο που απαιτεί λιγότερο από 5 min για την αποτελεσματική συγκράτηση των ρύπων, ενώ στον καθορισμό του ποσοστού συγκράτησης σημαντικό ρόλο έχει το μέγεθος των μικροπλαστικών που εξετάστηκε στις περιοχές <250 μm έως και 1000 μm. Ειδικότερα για τα μικροπλαστικά PE, η απομάκρυνση ξεπερνάει το 90%. Η αύξηση της αναλογίας νανοσωματιδίων-μικροπλαστικών επηρεάζει θετικά την ικανότητα δέσμευσης σε όλες τις περιπτώσεις. Ωστόσο, η ενσωμάτωση κιτρικών ιόντων στα νανοσωματίδια φάνηκε να έχει αρνητική επίδραση στις μαγνητικές ιδιότητες χωρίς να επιφέρει σημαντική βελτίωση στην αποτελεσματικότητα της δέσμευσης. Τέλος, τα θετικά αποτελέσματα από την εφαρμογή της σε μεγαλύτερη κλίμακα την καθιστούν ελκυστική για περαιτέρω έρευνα.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: μικροπλαστικά, μαγνητικά νανοσωματίδια, ρύπανση, νερό**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η ρύπανση από πλαστικά, ιδιαίτερα στα υδάτινα περιβάλλοντα, έχει φτάσει σε ανησυχητικά επίπεδα, με σημαντικές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία. Κάθε χρόνο, εκατομμύρια τόνοι πλαστικών καταλήγουν σε ποτάμια, λίμνες και ωκεανούς και έπειτα θρυμματίζονται σε μικρά κομμάτια λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας, μηχανικής τριβής και χημικής αποδόμησής τους. Αυτά τα μικροσκοπικά πλαστικά κομμάτια, γνωστά ως μικροπλαστικά, αποτελούν σημαντικό μέρος των θαλάσσιων απορριμμάτων, απειλούν σοβαρά τη θαλάσσια ζωή και τελικά, διεισδύουν στην ανθρώπινη τροφική αλυσίδα. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να προκληθεί μια σειρά επιβλαβών επιδράσεων, που συμπεριλαμβάνουν τη σωματική βλάβη, την αναπαραγωγική διαταραχή και τη μεταφορά τοξικών χημικών ουσιών που απορροφώνται από τα πλαστικά. Λόγω αυτών των δυνητικών επιπτώσεων στον άνθρωπο, καθίσταται επιτακτική η ανάγκη για ανάπτυξη τρόπων δέσμευσης των μικροπλαστικών και απομάκρυνσής τους από τα ύδατα. Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για αυτό τον σκοπό σε προκαταρκτικό ποικίλουν, με κάθε μία από αυτές να έχει τα δικά της πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα. Μία μέθοδος που τα τελευταία χρόνια έχει ελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών είναι η χρήση μαγνητικών νανοσωματιδίων. Αυτή η τάση οφείλεται στα πολλά πλεονεκτήματα των νανοσωματιδίων μαγνητίτη, με σημαντικότερα από αυτά, την ευκολία ανάκτησης με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου και την

επαναχρησιμοποίησή τους.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων αναμείχθηκαν ένα διάλυμα που περιείχε θειικό άλας δισθενούς σιδήρου διαλυμένο σε θειικό οξύ και ένα οξειδωτικό διάλυμα με NaOH, NaNO₃, αιθανόλη και νερό. Κατά την ανάμειξή τους πραγματοποιείται οξειδωτική καταβύθιση και προκύπτει η λεγόμενη πράσινη σκωρία (green rust) [1]. Για τη μετατροπή της σε μαγνητική φάση, το διάλυμα θερμαίνεται με μικροκύματα στους 90 °C σε σύστημα συνεχούς ροής. Σε ένα μέρος της υδατικής διασποράς μαγνητικών νανοσωματιδίων έγινε προσθήκη κιτρικών ιόντων ως λειτουργικές ομάδες με χρήση διαλύματος κιτρικού οξέος ή κιτρικού νατρίου, στην προσπάθεια βελτίωσης της συνάφειας με την επιφάνεια των μικροπλαστικών. Για την προετοιμασία αντιπροσωπευτικών δειγμάτων μικροπλαστικών έγινε μηχανικός θρυμματισμός υψηλής καθαρότητας PE, PP, PET και Nylon και στη συνέχεια, κοσκίνισή τους σε τέσσερα μεγέθη κοκκομετρίας (<250 μm, 250-500 μm, 500 μm-1 mm, >1 mm). Για τον χαρακτηρισμό των μικροπλαστικών και των νανοσωματιδίων μαγνητίτη λήφθηκαν φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας FT-IR, διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) και εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

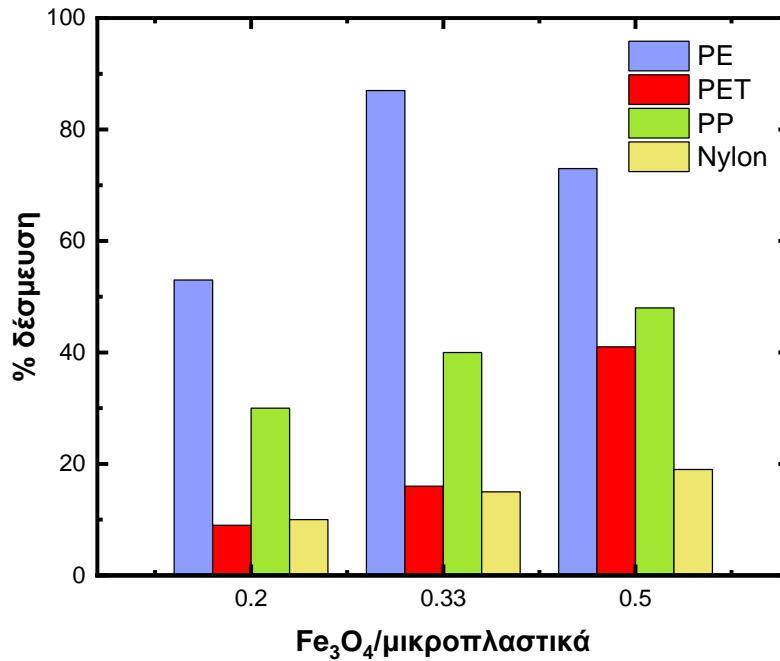
Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της δέσμευσης ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Αρχικά, ετοιμαζόταν τα πρότυπα διαλύματα μικροπλαστικών με διασπορά σε νερό και εφαρμογή υπερήχων, ενώ ακολουθούσε η προσθήκη των νανοσωματιδίων και η ανακίνηση σε τάρρακτρο. Στο τέλος της διαδικασίας, τοποθετούνταν ένας μόνιμος μαγνήτης εξωτερικά της φιάλης για την απομάκρυνση των νανοσωματιδίων και των δεσμευμένων μικροπλαστικών από το νερό. Μετά από ξήρανση, το συλλεχθέν στερεό ζυγιζόταν και υπολογιζόταν η απόδοση δέσμευσης σε σύγκριση με τις αρχικές συγκεντρώσεις στερεού. Με αυτόν τον τρόπο μελετήθηκε η επίδραση παραμέτρων όπως η κοκκομετρία, ο χρόνος ανάδευσης και η αναλογία μαγνητικών νανοσωματιδίων/μικροπλαστικών. Για τον προσδιορισμό της επίδρασης της κοκκομετρίας στην απομάκρυνση των μικροπλαστικών ζυγίστηκε ίση ποσότητα PE για κάθε μέγεθος κόκκων (<250 μm, 250-500 μm, 500 μm-1 mm) και ακολουθήθηκε η διαδικασία που αναφέρθηκε. Για την επίδραση του χρόνου ανάδευσης στην ικανότητα δέσμευσης, χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ίσης ποσότητας PE <250 μm και μαγνητικών νανοσωματιδίων που αναδεύτηκαν για χρόνο 5 min έως 5 ώρες. Ο ρόλος της αναλογίας μαγνητικών νανοσωματιδίων/μικροπλαστικών προσδιορίστηκε προσθέτοντας 5-20 mg νανοσωματιδίων σε δείγματα νερού με 20 mg μικροπλαστικών για τα διάφορα είδη καθαρών πλαστικών.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

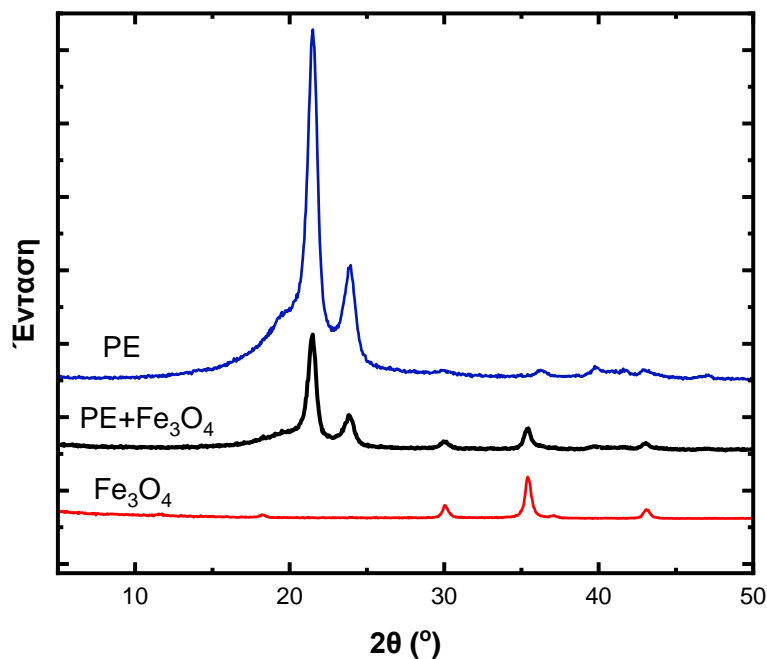
Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την επίδραση της κοκκομετρίας σε μέγεθος μικροπλαστικών PE μικρότερο από 500 μm, διαπιστώθηκε ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στη ικανότητα δέσμευσής τους με το ποσοστό να κυμαίνεται 65-70 %. Ωστόσο, για σωματίδια >500 μm, το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει μέχρι και το 95 %, δηλαδή αρκετά μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό των μικρότερων κόκκων γεγονός που μάλλον οφείλεται στο μικρότερο αριθμό μικροπλαστικών που πρέπει να δεσμευθούν. Για δέσμευση μικροπλαστικών PE με κοκκομετρία <250 μm από νανοσωματίδια Fe₃O₄ που προστέθηκαν σε αναλογία 1/1, έγινε φανερό ότι χρόνος ανάδευσης μεγαλύτερος από τα 5 min πρακτικά δε βελτιώνει την απόδοση. Επομένως, η διαδικασία απομάκρυνσης των μικροπλαστικών από το νερό με τη χρήση μαγνητικών νανοσωματιδίων μπορεί να θεωρηθεί μία ταχεία μέθοδος απομάκρυνσης.

Ως προς τον τρόπο που επηρεάζει η αναλογία νανοσωματιδίων μαγνητίτη και μικροπλαστικών τη δέσμευσή τους, με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 1 γίνεται φανερό ότι η ποσότητα του μαγνητικού υλικού που προστίθεται είναι ανάλογη της απόδοσης δέσμευσης.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι το PE δεσμεύεται πολύ πιο εύκολα σε σχέση με τα άλλα είδη πλαστικών. Πιο συγκεκριμένα, για το PE παρατηρούνται ποσοστά απομάκρυνσης που φτάνουν σχεδόν το 90% και δεν φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά από την αναλογία νανοσωματιδίων-μικροπλαστικών. Επίσης, για το PP παρατηρείται μία αυξητική τάση απομάκρυνσης με την αύξηση της αναλογίας. Όσον αφορά το PET, για αναλογίες 0,2 και 0,33 δεν φαίνεται να υπάρχει σημαντική διαφορά ωστόσο, όταν η αναλογία φτάσει το 0,5, η απόδοση αυξάνεται αισθητά. Τέλος, για το Νylon, το ποσοστό απομάκρυνσης μικροπλαστικών τείνει να αυξάνει, παρόλο που ακόμα και σε αναλογία 0,5 δεν ξεπερνάει το 20%.



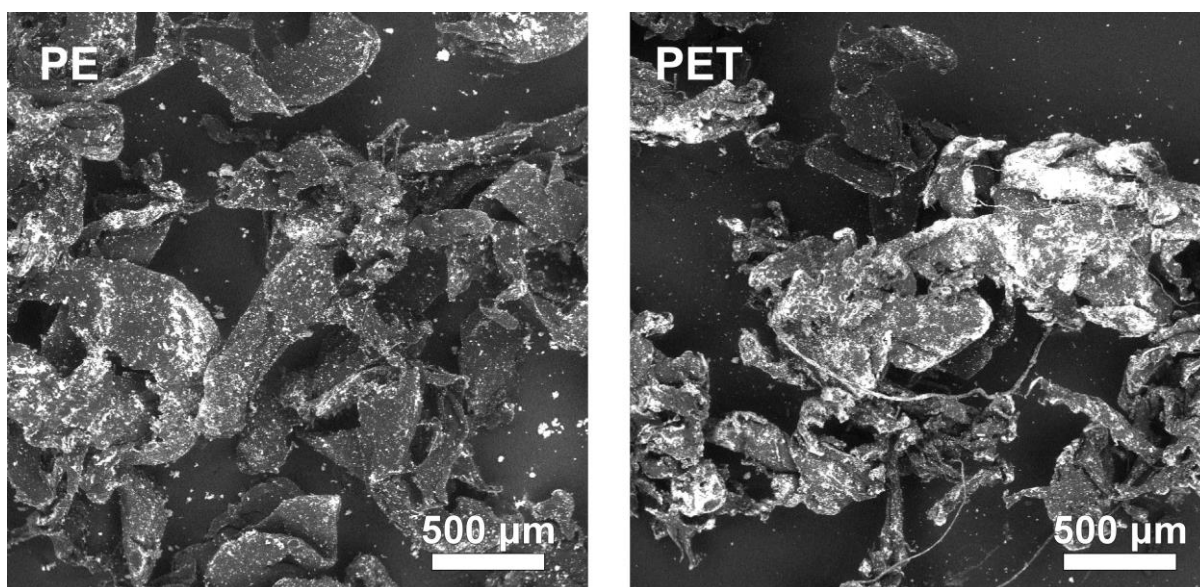
Σχήμα 1. Επίδραση αναλογίας μαγνητικών νανοσωματιδίων/μικροπλαστικών και είδους πλαστικού στο ποσοστό δέσμευσης.



Σχήμα 2. Διάγραμμα XRD για δείγμα νανοσωματιδίων με δεσμευμένο PE σε σύγκριση με τις αντίστοιχες καθαρές φάσεις.

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD του δείγματος που ανακτήθηκε από τη δέσμευση PE σε σύγκριση με τα αντίστοιχα των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 και του δείγματος μικροπλαστικών. Όπως φαίνεται από την παρουσία χαρακτηριστικών κορυφών περίθλασης, οι δύο φάσεις συνυπάρχουν σε σημαντικά ποσοστά στο ανακτηθέν δείγμα, ενώ από την ποσοτικοποίηση υπολογίστηκε ότι η αναλογία μαγνητικών νανοσωματιδίων/μικροπλαστικών συμπίπτει με εκείνη που προσδιορίστηκε μετά από ζύγιση. Η παρατήρηση του ίδιου δείγματος με ηλεκτρονική μικροσκοπία (Σχήμα 3), έδειξε την ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωματιδίων πάνω στην επιφάνεια των μικροπλαστικών γεγονός που εξηγεί την μαγνητική απόκριση και το διαχωρισμό από το νερό κατά την εφαρμογή του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Η ενσωμάτωση λειτουργικών ομάδων κιτρικών ιόντων στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων έδειξε ότι επιδρά θετικά στη δέσμευση μικροπλαστικών PET και το Nylon γεγονός που υποδηλώνει ενίσχυση της χημικής συνάφειας. Η απόδοση δέσμευσης αυξάνεται με τη αναλογία μαγνητικών νανοσωματιδίων/μικροπλαστικών. Αντίθετα, η παρουσία κιτρικών ιόντων μειώνει αξιοσημείωτα την απόδοση δέσμευσης PE και PP. Ειδικότερα, για το PE παρατηρείται ελάχιστη δέσμευση ανεξαρτήτως της ποσότητας νανοσωματιδίων που προστίθεται ενώ για το PP διαπιστώθηκε συγκράτηση έως 25 % και αυτό μόνο όταν η αναλογία νανοσωματιδίων έφτανε το 0,5.



Σχήμα 3. Εικόνες SEM δειγμάτων νανοσωματιδίων μετά από δέσμευση μικροπλαστικών PE και PET.

Συμπερασματικά, η μέθοδος δέσμευσης μικροπλαστικών με μαγνητικά νανοσωματίδια αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη μέθοδος λόγω των υψηλών ποσοστών απομάκρυνσης, της ευκολίας ανάκτησης, της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησής τους καθώς και του γεγονότος ότι αποτελεί μία ταχεία μέθοδο. Ενδεχόμενη επιβεβαίωση της απόδοσης στην απομάκρυνση μικροπλαστικών από φυσικά δείγματα νερού με μικροπλαστικά όπως λαμβάνονται από το περιβάλλον και η τεχνοοικονομική ανάλυση της μεθόδου αναμένεται να συμβάλλουν στην αξιολόγηση της ανταγωνιστικότητας για μελλοντική χρήση σε μεγάλη κλίμακα.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] T. Asimakidou, A. Makridis, S. Veintemillas-Verdaguer, M.P. Morales, I. Kellartzis, M. Mitrakas, G. Vourlias, M. Angelakeris, K. Simeonidis (2020). *Chem. Eng. J.*, 393, 124593.