

Магнитная сепарация микропластиков из водных растворов

М.С. Филинкова, Ю.А. Бахтеева, И.В. Медведева, И.В. Бызов, И.А. Курмачев, Н.В. Подвальная¹

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

Продemonстрированы возможности эффективной магнитной сепарации микрочастиц полиэтилена (МПЭ), 10-200 мкм, и полиэтилентерефталата (МПЭТ), 5-30 мкм, из чистой воды и водных растворов, моделирующих речную и морскую воду. Сепарация микропластиков происходит в режиме седиментации в неоднородном магнитном поле при добавлении к воде биосовместимых композитных наночастиц на основе магнетита (МНЧ), 14 нм, образующих гетероагрегаты с частицами пластика. При использовании наночастиц магнетита, с поверхностью, функционализированной оксидом кремния и аминогруппами, в концентрации 0,01 г/л достигается 80% извлечение из воды МПЭ и МПЭТ, а функционализированной хитозаном или желатином, в концентрации 0,002 г/л, эффективность извлечения МПЭТ из воды составляет 98%. Результаты могут быть использованы для разработки нового метода пробоподготовки для анализа воды на присутствие микропластиков, а также в перспективе – для очистки воды от микропластиков.

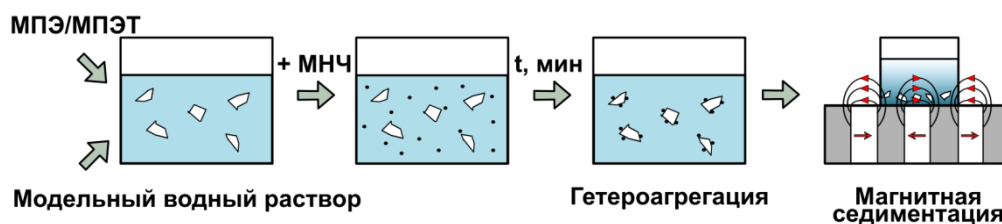


Рисунок 1 – Схема эксперимента по магнитной седиментации микропластиков

Публикации:

- 1 [Design and application of environmentally friendly composite magnetic particles for microplastic extraction from water media](#) / Iu.A. Bakhteeva, M.S. Filinkova, I.V. Medvedeva, N.V. Podvalnaya, I.V. Byzov, S.V. Zhakov, M.A. Uimin, I.A. Kurmachev. – Текст: непосредственный // Journal of Environmental Chemical Engineering. — 2024. — V. 12. — P. 113287—113296.
- 2 [Агрегатообразование и магнитная сепарация микрочастиц полиэтилена из водных растворов](#) / М.С. Филинкова, Ю.А. Бахтеева, И.В. Медведева, И.В. Бызов, А.С. Минин, И.А. Курмачев // Коллоидный журнал. – 2024. Т. 86 (6).
- 3 M.S. Filinkova. Magnetic sedimentation of polyethylene microparticles in water media [Текст] / M.S. Filinkova, Iu.A. Bakhteeva, I.V. Medvedeva // The Second Intern. Conf. “Microplastics in Polymer Science”, Russia, 05.10.2024, ISBN: ISSN:0, Сборник тезисов, Великий Новгород: НовГУ, 2024.- 89 с.

Работа выполнена по темам «Магнит» 122021000034-9, «Давление» 122021000032-5, при частичной поддержке молодежного научного проекта ИФМ УрО РАН (проект №М9-23).

Актуальность исследования: В настоящее время отсутствуют адекватные методы подготовки проб воды для их анализа современными аналитическими методами на присутствие в воде микропластиков. Магнитная сепарация позволяет отделять микро- и наночастицы пластика от воды без их химического и термического разложения, что может быть использовано в пробоподготовке. Необходима разработка доступных методов анализа проб воды на наличие микропластиковых частиц в природных водоемах.

Цель исследования: установить условия эффективной агрегации и магнитной сепарации микрочастиц полиэтилентерефталата (МПЭТ) и полиэтилена (МПЭ) из водных растворов, содержащих соли (NaCl , Na_2SO_4 , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2) и поверхностно-активное вещество (додецилсульфат натрия - ДСН), используя биосовместимые магнитные наночастицы (МНЧ): $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-NH}_2$ (FSN), Fe_3O_4 -хитозан (FCh), Fe_3O_4 -желатин (FGI).

Задачи исследования: 1) Синтезировать и аттестовать МНЧ (FSN, FCh, FGI) и частицы МПЭ и МПЭТ; 2) изучить влияние покрытия МНЧ и ионов соли NaCl на процесс гетероагрегации и эффективность магнитной сепарации МПЭТ в присутствии МНЧ; 3) изучить влияние ДСН и ионов природных солей (NaCl , Na_2SO_4 , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2) на процесс гетероагрегации и эффективность магнитной сепарации МПЭ в присутствии FSN.

Объект исследования: водные суспензии гетероагрегатов магнитных наночастиц и микрочастиц полиэтилентерефталата и полиэтилена.

Методы исследования: ИК-Фурье спектроскопия, СЭМ, ПЭМ, оптическая микроскопия, рентгенофазовый анализ, спектрофотометрия, ЯМР-релаксометрия, метод динамического рассеяния света, метод магнитометрии.

Авторский вклад сотрудников ИФМ: идея исследования, постановка задачи, функционализация магнитных частиц, аттестация образцов, проведение экспериментов по агрегации и магнитной седиментации, анализ результатов исследования, написание текстов статей и тезисов.

1. Синтезированы и аттестованы магнитные наночастицы FSN, FCh, FGI и микрочастицы пластика МПЭ и МПЭТ.

Композитные магнитные наночастицы были получены из магнетита, синтезированного гидротермальным методом с последующей функционализацией поверхности диоксидом кремния и аминогруппами ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-NH}_2$ (FSN)), хитозаном (Fe_3O_4 -хитозан (FCh)) или желатином (Fe_3O_4 -желатин (FGI)). Полученные частицы имеют сложную морфологию, где магнетит ($d=14$ нм) распределен в полимерной матрице. Частицы FSN для магнитной сепарации МПЭ были получены методом химического осаждения и обладают структурой ядро-оболочка. В водных суспензиях МНЧ образуют агрегаты с гидродинамическим диаметром $d_h=180\text{--}200$ нм и положительным дзета-потенциалом при $\text{pH} < 7$.

Образцы порошка из микропластика были получены путем криогенного измельчения ($T=77$ К) плоских фрагментов ПЭТ-бутылок (МПЭТ) и пленки (МПЭ) в шаровой мельнице в течение 6 часов. Размеры МПЭТ находятся в диапазоне 5-30 мкм, МПЭ – 10-200 мкм. В водных растворах частицы имеют отрицательный дзета-потенциал.

2. Изучено влияние покрытия МНЧ и ионов соли NaCl на процесс гетероагрегации и эффективность магнитной сепарации МПЭТ в присутствии МНЧ.

Магнитная сепарация проводилась в градиенте магнитного поля на магнитной системе, выполненной из постоянных магнитов $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ с магнитомягкими вставками ($B_{z\text{max}}=0,44$ Т). Гетероагрегация происходит более эффективно с частицами FCh и FGI (рис. 2). Выдвинуто предположение, что при покрытии частиц хитозаном или желатином агрегация происходит из-за связывания или соединения нескольких частиц МПЭТ полимерными цепями. Используемые в работе МНЧ обеспечивают извлечение МПЭТ ($c_0 = 0,1$ г/л) из воды при дозировке 0,002 г/л, что на два порядка ниже, чем у других затравок на основе магнетита.

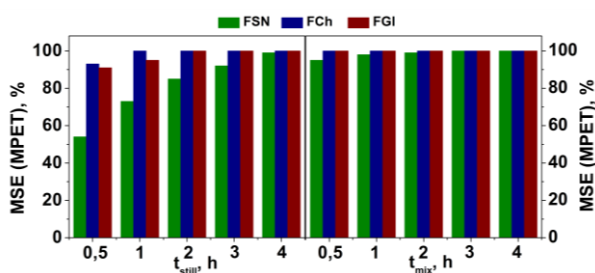


Рисунок 2 – Эффективность магнитной сепарации МПЭТ от времени гетероагрегации без перемешивания и с перемешиванием

3. Изучено влияние ДСН и ионов природных солей (NaCl, Na₂SO₄, NaH₂PO₄·2H₂O, CaCl₂) на процесс гетероагрегации и эффективность магнитной сепарации МПЭ в присутствии FSN.

Эффективность магнитной сепарации МПЭ в присутствии ионов кальция и ДСН выше по сравнению с другими солями в суспензиях из-за совместного осаждения гетероагрегатов МПЭ-МНЧ с додецилсульфатом кальция. В присутствии ионов натрия ($c = 100$ мМ) наблюдается снижение эффективности магнитной седиментации МПЭ, что, вероятно, связано с разрушением агрегатов МПЭ и образованием более мелких гетероагрегатов МПЭ-МНЧ. В суспензиях, содержащих сульфат-ионы SO_4^{2-} , происходит изменение заряда поверхности МНЧ, что приводит к снижению эффективности гетероагрегации и магнитной седиментации.

Более 80% частиц МПЭ удаляется из модельных растворов, имитирующих речную и морскую воду, за 30 минут магнитной седиментации. Увеличив время предварительной выдержки суспензий до 180 минут, можно достичь 98% извлечения МПЭ.

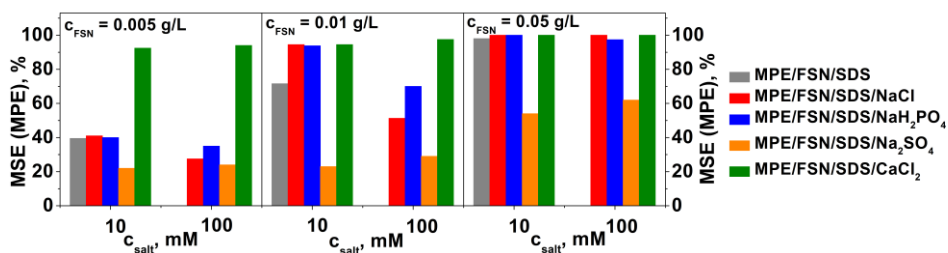


Рисунок 3 – Эффективность магнитной сепарации МПЭ от концентрации соли при разных значениях концентрации FSN ($c_0(\text{МПЭ})=0,1$ г/л)

Выводы:

Добавление к воде, содержащей МПЭ или МПЭТ, наночастиц магнетита с поверхностью, функционализированной оксидом кремния и аминогруппами, полимерными цепями хитозана или желатина содействует гетероагрегации этих частиц, что позволяет извлекать их из воды в режиме магнитной седиментации с эффективностью до 98 %. Присутствие в воде ионов кальция совместно с додецилсульфатом натрия способствуют агрегатообразованию МПЭ-МНЧ и, соответственно, повышению эффективности магнитной сепарации. Присутствие ионов сульфата и ионов натрия (100 мМ) приводят к уменьшению эффективности магнитной сепарации вследствие разрушения агрегатов.

Магнитная сепарация с использованием в качестве магнитных носителей, функционализированных описанным способом, наночастиц магнетита представляет интерес для разработки нового метода пробоподготовки для анализов воды на присутствие микропластиков, а также в перспективе – для очистки воды от микропластиков.