

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

ӘОЖ 544.723.620.3(043)

Қолжазба құқығында

БЕКСЕЙТОВА КАЛАМПЫР СУНАКБАЕВНА

**Суды микропластиктерден және органикалық ластаушы заттардан тазартуға
арналған сүзгі-сорбциялық нанокұрылымдық жүйенің технологиясын әзірлеу
және зерттеу**

8D07113– Химиядағы наноматериалдар және
нанотехнологиялар

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Отандық ғылыми кеңесшісі:
PhD Байменов А.Ж.
Шетелдік ғылыми кеңесшісі:
Есин Апайдын Варол
PhD, профессор Ескішехир
техникалық университеті,
Түркия

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2025

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	4
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР	5
КІРІСПЕ	6
1 ӘДЕБИ ШОЛУ	12
1.1 Экологияның пластикпен ластануы	12
1.1.1 Микропластиктердің жіктелуі	19
1.1.2 Микропластиканың адам денсаулығына әсері	21
1.2 Судың органикалық қосылыстармен ластануы	23
1.3 Микропластиктер мен органикалық ластаушы заттарды тазалау әдістері	24
1.3.1 Адсорбция әдісімен микропластиктерді жою	25
1.4.1 Химиялық деградация әдістері	32
1.4.2 Суық плазманы қолдану	
2 МАТЕРИАЛДАР МЕН ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ	37
2.1 Материалдар	37
2.1.1 Микропластиктер	38
2.1.2 Суық плазма құрылғысы	42
2.1.3 Сорбциялық материалдар	42
2.2 Зерттеу әдістері	42
2.2.1 Трансмиссиялық электронды микроскоп	42
2.2.2 Дзета-потенциалы мен бөлшектердің мөлшерін талдау (DLS)	42
2.2.3 Массаның төмендеуі	43
2.2.4 Сканерлеуші электронды микроскоп	43
2.2.5 БЭТ әдісі	43
2.2.6 Фурье түрлендіретін инфрақызыл спектроскопия (ИҚ-Фурье)	43
2.2.7 Оптикалық микроскопия	
3 ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ	44
3.1 Микропластиктердің суық плазма әсерінен ыдырауы: механизмі, динамикасы және құрылымдық өзгерістері	44
3.2 Суық плазманың тотығу деструкциясы нәтижесінде микропластик фрагменттерінің дисперсиялануы мен ерітіндінің мөлдірлігінің өзгерісі.....	66
3.3 Сулы ортада суық плазма көмегімен полистирол микропластиктерінің тотығуы және минерализациялану жолдары.....	69
3.4 Плазмалық өңделген микропластиктің ыдырау өнімдерін наноқұрылымды активтелген көмір арқылы адсорбциялық тазалау механизмі.....	72
3.5 Суық плазманың тұрақты органикалық ластағыштарды ыдырату тиімділігі және кинетикалық параметрлері	94
3.5.1 Орагникалық ластағыштардың ыдырау механизмі: рН әсері және кинетикалық заңдылықтары	100

ҚОРЫТЫНДЫ	104
ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	105
ҚОСЫМШАЛАР	?

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Ұсынылып отырылған диссертациялық жұмыста стандартқа сәйкес келесі сілтемелер қолданылған:

МемСТ 7.32–2001	Ғылыми–зерттеу жұмысының есебі. Рәсімдеудің құрылымы мен ережелері.
МемСТ 7.1–2003	Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Жалпы талаптар мен құрастыру ережелері.
МемСТ 8.417–81	Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Физикалық өлшемдердің бірліктері.
МемСТ 8.315–97	Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Заттар мен материалдардың құрамы мен қасиеттерінің стандартты үлгілері. Негізгі ережелер.
МемСТ 8.563–2009	Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Өлшеу әдістемелері.
МемСТ 29252–91	Зертханалық шыны ыдыс және жабдықтар. Бюреткалар. Жалпы талаптар.
МемСТ 12.1.008–77	Еңбек қауіпсіздігінің стандарттар жүйесі. Жалпы талаптар. Техникалық шарттар.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

МП	Микропластик
НП	Нанопластик
КҚ БК	Кокос қабығынан алынған белсендірілген көмір
ГЖҚ БК	Грек жаңғағы қабығынан алынған белсендірілген көмір
ТОЛ	Тұрақты органикалық ластағыштардың
ИҚ–спектрі	Инфрақызыл спектрі
УК–спектрі	Ультра күлгін спектрі
СЭМ	Сканерлеуші электрондық микроскоп
БЭТ әдісі	Брунауэр, Эммет және Теллер әдісі
мм	Миллиметр
мкм, μм	Микрометр
мл	Миллилитр
г	Грамм
л	Литр
нм	Нанометр

КІРІСПЕ

Диссертациялық жұмыстың жалпы сипаттамасы:

Бұл диссертациялық жұмыс судың жаңа ластаушы көздері – микропластиктер мен органикалық ластаушы заттарды ыдырату және жою үшін экологиялық тиімді суық плазма технологиясын қолдану мүмкіндігін зерттеуге арналған. Сонымен қатар, белсендендірілген көмір негізіндегі композиттік материалдарды адсорбент ретінде пайдалану арқылы судың тазарту тиімділігін арттыру және жоғары дәрежелі тазартуға қол жеткізу бағаланады.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі

Қазіргі таңда микропластик пен тұрақты органикалық ластағыштардың (ТОЛ) қоршаған ортаға тигізетін кері әсері жаһандық экологиялық мәселелердің бірі болып отыр. Әлемдік ғылыми қауымдастық су экожүйелеріндегі микропластиктердің таралуы мен оның тірі организмдерге және экожүйелік процестерге тигізетін әсерін кеңінен зерттеуде. 2021 жылғы БҰҰ-ның қоршаған орта жөніндегі баяндамасында жыл сайын мұхиттарға 9–14 миллион тонна пластик қалдықтары түсетіндігі және бұл көрсеткіш 2040 жылға қарай үш есеге артуы мүмкін екендігі атап өтілген. Микропластиктердің диаметрі 5 мм-ден аспайтын бөлшектері табиғи ортада ыдырамай, су ресурстары арқылы кең таралып, олардың экологиялық және адам денсаулығына тигізетін әсері алаңдаушылық тудырады.

Соңғы зерттеулер көрсеткендей, микропластиктер адам ағзасына су, ауа және тамақ арқылы еніп, ұзақ мерзімді токсикологиялық әсер етуі мүмкін. Ғалымдардың мәліметтері бойынша, әрбір адам аптасына орта есеппен 5 грамм микропластик тұтынады, бұл шамамен несие картасының салмағына тең. Бұл деректер микропластиктердің азық-түлік тізбегіне енуінің ауқымдылығын және оның денсаулыққа тигізетін әлеуетті қаупін көрсетеді.

Сонымен қатар, тұрақты органикалық ластағыштар (метилен көгі, фенолдар, пестицидтер және басқа да бояғыштар) су экожүйелерін қатты ластап, оттегінің жетіспеушілігін туындатып, биоаккумуляция нәтижесінде тірі ағзалардың метаболизмін бұзады. Метилен көгі (МС) – кеңінен қолданылатын бояғыш заттардың бірі, ол фармацевтика, текстиль, қағаз және косметика өнеркәсібінде кеңінен қолданылады. Зерттеулер көрсеткендей, МС жоғары концентрацияда мутагенді және канцерогенді әсер етуі мүмкін. Сондықтан оны тазарту және залалсыздандыру әдістерін жетілдіру – су ресурстарын қорғау саласындағы маңызды міндеттердің бірі.

Қазіргі қолданыстағы әдістер (коагуляция, флотация, адсорбция, фотокатализ, биологиялық ыдырату) көбінесе жоғары энергетикалық шығындарды талап етеді немесе жанама қалдықтардың түзілуіне әкеледі. Осыған байланысты, плазмохимиялық әдістер мен адсорбция технологияларын біріктіретін тиімді, экологиялық таза жүйелерді әзірлеу өзекті мәселе болып табылады.

Суық плазма технологиясы (cold plasma, CP) соңғы жылдары су тазарту процестерінде перспективалы әдіс ретінде сипатталуда. Бұл әдіс суда радикалдар мен озон тәрізді жоғары реактивті қосылыстарды түзе отырып, органикалық

ластағыштарды толық минерализациялауға қабілетті. Сонымен қатар, плазмалық өңдеу микропластиктердің химиялық құрылымына әсер етіп, олардың су ортасында тұрақтылығын төмендетеді. Алайда, плазмамен өңдеу кезінде түзілген аралық өнімдерді толық жою үшін тиімді адсорбциялық әдістерді қолдану қажет.

Осы тұрғыдан алғанда, белсендірілген көмірді қолдану плазмамен өңделген микропластиктің және органикалық ластағыштардың толық жойылуын қамтамасыз ететін маңызды қадам болып табылады. Белсендірілген көмірдің жоғары меншікті беттік ауданы мен дамыған микрокеуекті құрылымы оны сорбент ретінде тиімді пайдалануға мүмкіндік береді. Кокос және грек жаңғағының қабығынан алынған белсендірілген көмірлер экологиялық таза әрі арзан адсорбент ретінде ерекшеленеді, бұл олардың өнеркәсіптік қолданысын кеңейтуге мүмкіндік береді.

Жаһандық деңгейде суды тазарту мәселелерін шешу қажеттілігі:

- Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымының (ДДҰ) деректері бойынша, әлем халқының 30%-ы таза ауыз суға қол жеткізе алмайды[1].
- ЮНЕСКО-ның 2022 жылғы баяндамасы бойынша, дамушы елдерде су сапасының төмендеуі өнеркәсіптік және ауыл шаруашылығы ластануының нәтижесінде күшейіп отыр[2].
- Еуропалық химиялық агенттік (ЕСНА) 2021 жылы микропластиктер мен олардың туындыларының қоршаған ортада жүздеген жылдар бойы сақталатынын және оларды толық жою қажеттігін атап өтті[3].

Осылайша, суды тазарту технологияларын жетілдіру және заманауи әдістерді қолдану жаһандық экологиялық қауіпсіздікті қамтамасыз етуге ықпал етеді. Бұл зерттеу суық плазма мен белсендірілген көмірді біріктіретін инновациялық әдісті ұсына отырып, суды микропластиктер мен тұрақты органикалық ластағыштардан тиімді тазартуға бағытталған.

Зерттеудің өзектілігі қоршаған ортаға, адам денсаулығына және су ресурстарының тұрақтылығына тікелей әсер ететін мәселелерді шешуге бағытталған ғылыми-техникалық негіздерді жетілдірумен байланысты. Сондықтан, ұсынылып отырған зерттеу нәтижелері су тазарту технологияларын оңтайландыруға, экологиялық қауіпсіздік шараларын күшейтуге және микропластиктердің таралуын шектеуге үлес қосады.

Жұмыстың мақсаты: микропластикті ыдырату және тұрақты органикалық қосылыстарды жою үшін суды тазартудың тиімді сүзгі-сорбциялық наноқұрылымды жүйесін әзірлеу және зерттеу. Бұл жүйе суық плазманы, сондай-ақ ыдырау өнімдерін адсорбциялау үшін белсендірілген көмірді біріктіріп қолдану арқылы экологиялық қауіпсіз және жоғары тиімді су тазарту технологиясын жасауға бағытталған.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:

- Суық плазманың әсерінен микропластиктердің нанопластиктерге дейін ыдырау процесін зерттеу. Өңдеу параметрлерінің ыдырау деңгейіне әсерін анықтау, бөлшектердің өлшемдері мен морфологиясының өзгерістерін талдау.
- Плазма нәтижесінде түзілген белсенді бөлшектер әсерінен тотығу нәтижесінде жүретін құрылымдық өзгеріс механизмін анықтау.

Микропластиктердің деградациясының кинетикасын бағалау.

- Микропластиктердің ыдырау өнімдерін толығымен жою үшін белсендірілген көмірдің адсорбциялық қасиеттерін бағалау. Кеуекті құрылымның өзгерістерін, сорбциялық қабілетін және сорбция механизмін зерттеу.

- Судағы органикалық ластаушы заттарды суық плазма технологиясымен тазалау тиімділігін зерттеу. Деградация заңдылықтарын анықтау және оның химиялық өзгеру механизміні сипаттау.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

- Суық плазмамен өңдеу микропластиктердің полимерлік тізбектерін қарқынды фрагментациялап, оларды нано өлшемдерге дейін ыдыратады. Меламин шайыры негізіндегі микропластик бөлшектерінің мөлшері $2004,43 \pm 93,39$ нм-ден $68,86 \pm 5,78$ нм-ге дейін, полистирол бөлшектері $1030,92 \pm 106,79$ нм-ден $41,6 \pm 1,01$ нм-ге дейін ыдырады.

- Микропластиктердің ыдырау механизмі — $C=C$ және $C-H$ байланыстарының үзілуі, плазма нәтижесінде түзілген белсенді бөлшектер әсерінен жүретін тотығу деструкциясынан карбонил топтары ($C=O$) пайда болады. 1мл ерітіндідегі микропластиктердің концентрациясы 26630-дан(бөлшек саны) 78160-ге көбейіп ұсақ нанобөлшектерге дейін бөлшектенеді.

- Наноқұрылымды белсендірілген көмірдің меншікті бет ауданы: грек жаңғағынан алынған белсендірілген көмірде 28,1%-ға ал микрокеуектік көлемінің 31,3%-ға азаюына, ал кокос қабығынан алынған белсендірілген көмірде 34,9%, ал микрокеуектік көлемінің 20,8%-ға азаюы нанотүтіктердің бетінде ыдырау өнімдері нанопластиктердің жиналу есебінен болды. Термогравиметриялық талдау(ТГА) 100–400 °C аралығындағы белсендірілген көмір массасының жоғалуы адсорбцияланған органикалық қосылыстардың термиялық бұзылуының нәтижесінде болды.

- Суық плазма тұрақты органикалық бояғыш-метилен көгін жоғарғы тиімділікпен - рН 4 жағдайында 25 минут ішінде 100% ыдыратады, ал рН 7 және рН 10 жағдайында бұл процесс 30–35 минутта ыдырады.

Зерттеу нысандары: суық плазма, микропластиктер және тұрақты органикалық ластағыштар, белсендірілген көмір.

Зерттеу пәні: суық плазма әсерінен микропластиктердің және органикалық ластағыштардың (метилен көгі) деструкция механизмдері, олардың ыдырау өнімдерінің сорбциялану процестері.

Зерттеу әдістері: Трансмиссиялық электронды микроскопия, Hitachi ht7800 крио-ТЭМ, Дзета-потенциалы мен бөлшектердің мөлшерін талдау, Malvern Nano Series (Malvern Instruments Limited, Malvern, United Kingdom), Сканерлеуші электронды микроскопия, Hitachi s-4800 (Жапония), БЭТ (Брунауэр-Эммет-Теллер) Micromeritics Gemini VII (Micromeritics Instrument Corp, АҚШ) сорбциялық анализаторы, ИҚ-Фурье спектроскопиясы (FTIR) Nicolet is50 спектрометрі (Thermo Fisher Scientific, АҚШ), Термогравиметриялық талдау, оптикалық микроскопия және эксперимент деректерін өңдеудің статистикалық әдістері. Нәтижелер сенімді және нақты әдістермен алынған деректерге негізделген.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы:

- Алғаш рет микропластиктерді ыдырату үшін суық плазма технологиясы сыналып, әдістің микропластиктерді наноөлшемге дейін тиімді ыдырататыны анықталды.

- Нанокұрылымды белсендірілген көмірдің микропластиктердің ыдырау өнімдерін адсорбциялау нәтижесінде меншікті бет ауданы мен микрокеуектік көлемінің азаюы, оның нанопластик фрагменттерін тиімді сүзу қабілетін көрсетіп, адсорбциялық механизмінің тиімділігін дәлелдеді.

- Суық плазманың органикалық ластағыштарды плазмохимиялық ыдырату үдерісінің жоғары тиімділігі анықталды.

- Суық плазма мен сорбция әдістерінің комбинациясы микропластиктерді толық ыдырату және олардың өнімдерін тиімді жоюдың жаңа экологиялық таза технологиясы ретінде ұсынылды.

Зерттеудің теориялық және практикалық маңыздылығы: Бұл зерттеу суық плазманың әсерінен микропластиктердің және тұрақты органикалық ластағыштардың (метилен көгі) деструкция механизмдерін ғылыми тұрғыдан түсіндіруге ықпал етеді. Зерттеу нәтижелері суық плазма арқылы микропластиктердің құрылымдық және химиялық өзгерістерінің ерекшеліктерін, олардың ыдырау өнімдерінің пайда болу заңдылықтарын, сондай-ақ плазмалық өңдеудің негізгі параметрлерінің деструкция тиімділігіне әсерін теориялық негіздеуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, активтелген көмірдің микропластиктердің ыдырау өнімдерін адсорбциялау процестеріндегі рөлі, оның кеуекті құрылымының өзгеруі және сорбциялық белсенділігінің динамикасы теориялық тұрғыдан зерттелді. Бұл мәліметтер көміртекті сорбенттердің қасиеттерін жетілдіру және су тазарту жүйелерін оңтайландыру үшін маңызды. Осы зерттеудің нәтижелері суық плазма мен сорбцияны біріктіретін гибриді технологияларды дамытуға теориялық негіздеме ретінде қызмет ете алады және қоршаған ортадағы микропластиктер мен органикалық ластағыштарды жою механизмдерін тереңірек түсінуге мүмкіндік береді.

Зерттеу нәтижелері су тазарту технологияларын жетілдіру мақсатында суық плазма мен активтелген көмірді үйлестіретін кешенді жүйені әзірлеуге негіз болады. Бұл технология микропластиктердің және тұрақты органикалық ластағыштардың тиімді жойылуын қамтамасыз етіп, олардың қоршаған ортаға әсерін барынша азайтуға мүмкіндік береді.

Осы зерттеудің нәтижелері негізінде экологиялық қауіпсіз, жоғары тиімді су тазарту технологиясын дамыту мүмкіндігі артады. Алынған мәліметтер су ресурстарын қорғау және қалдық суларды тазарту жүйелерін оңтайландыру үшін қолданылуы мүмкін.

Докторанттың жеке үлесі.

Докторант өз бетінше зерттеу жұмысы барысында әдеби деректерді іздестіріп, талдау жасады. Қойылған мақсат пен міндеттерге сәйкес тәжірибелік зерттеулер жүргізді. Алынған зерттеу нәтижелеріне теориялық, практикалық талдау жасап, диссертациялық жұмыс түрінде қорытындылап жазды.

Жарияланымдар.

ҚР Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым сапасын

қамтамасыз ету комитеті (БЖҒСҚК) ұсынған ғылыми басылымда

- Бексейтова К.С., Байменов А.Ж., Жантикеев У.Е., Саулахнаұлы Е., Есин В.А., Михаловский С.В., Азат С., Загрязнение пресной воды микропластиком: источники, последствия и стратегии смягчения (обзор литературы) // *Вестник НЯЦ РК*. – 2024. – Б. 1(97). – DOI: 10.52676/1729-7885-2024-1-34-44. – ISSN 1729-7516. – Б. 34-43.

- Сеймуханова Л.Н., Жантикеев У.Е., Бексейтова К.С., Кунарбекова М.С., Рахимова Б.У., Кудайбергенов К.К., Азат С. Получение наноцеллюлозы для очистки воды от красителей // *Вестник НЯЦ РК*. – 2024. – Б. 4. – DOI: 10.52676/1729-7885-2024-4-181-190. – Б.10.

Scopus және Web of science базаларына кіретін нөльдік емес импакт-факторы бар басылымдар

- Sailaukhanuly Y., Popova A., Mansur T., **Bexeitova K.**, Toshtay K., Tovassarov A., Tasmagambetova A. Preliminary Study and Assessment of Drinking Water from Almaty, Kazakhstan // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2022. – DOI: 10.18321/ectj1478. – ISSN 1562-3920. – JIF 0.655. – Q4. – CiteScore 1.4. – General Chemical Engineering – 29%. – 10 с.

- **Bexeitova K.**, Baimenov A., Varol E.A., Kudaibergenov K., Zhantikeyev U., Sailaukhanuly Y., Toshtay K., Tauanov Z., Azat S., Berndtsson R. Microplastics in freshwater systems: A review of classification, sources, and environmental impacts // *Chemical Engineering Journal Advances*. – 2024. – DOI: 10.1016/j.ceja.2024.100649. – JIF 5.5. – Q1. – CiteScore 8.3. – General Chemical Engineering – 83%. – 17 с.

- **Bexeitova K.**, Zhantikeyev U., Yeszhan Y., Sapargali I., Kudaibergenov K., Toshtay K., Mikhalovsky S., Amrousse R., Berndtsson R., Azat S. Evaluating Microplastic Detection Techniques in Human-Impacted Water Systems: A Mini-Review // *ES Energy and Environment*. – 2024. – Том 25. – DOI: 10.30919/esee1233. – CiteScore 10.7. – Environmental Engineering – 89%. – 15 с.

- Kunasheva Z., Kubasheva R., Kuzmina R., Utepkalieva G., Erzhanova N., Aituganova S., Kiisheva D., **Bexeitova K.** Physical and Chemical Features of The Thermolysis of Wastewater Sludge // *Engineered Science*. – 2023. – ISSN: 2576-988X (Print), 2576-9898 (Online). – Q1, 98%. – DOI: 10.30919/es991. – 9 с.

Халықаралық және отандық конференциялардағы жарияланымдар.

- Zhantikeyev U., Askaruly K., **Bexeitova K.**, Sailaukhanuly Y., Toshtay K., Tauanov Z., Ybyraiyimkul D., Azat S. Synthesis of SiO₂ Nanoparticles from rice husk and its industrial application // *Diversity and applications of new age nanoparticles*. – 2023. – ISBN 978-166847360-3, 978-166847358-0. – DOI: 10.4018/978-1-6684-7358-0.ch007. – (pp. 176-200). – IGI Global Scientific Publishing.

- **Bexeitova K.**, Baimenov A., Esin A., Varol E.A., Kudaibergenov K., Mikhalovsky S., Azat S. Microplastics pollution of freshwater ecosystems // *Polymers, composites, nanocomposites & biocomposites-2023 (ICPCNB-2023): Book of Abstracts of International Conference / Satbayev University*. – Алматы, 2023. – 110 с.

- **Bexeitova K.**, Baimenov A., Varol E.A., Zhantikeyev U., Azat S. Preparation of carbonaceous sorption material for its possible utilization in the removal of microplastics from water // *Carbon conference*. – sabanci university, performing arts

center (SGM), Istanbul, Turkey, 28-29 Mart 2024. – URL: <https://karbondernegi.org/ukk/>. – 2 с.

- Zhantikeyev U., Kunarbayeva M., **Bexeitova K.**, Sailaukhanuly Y., Toshtay K., Tauanov Z., Kudaibergenov K., Azat S., Mikhalovsky S. Разработка технологии очистки воды от микропластика // Фундаментальные и практические аспекты функциональных полимеров (Материалы международной конференции). – Узбекистан, Ташкент, 17-18 марта 2023 г. – 1 с.

Патент:

Азат С., Жантикеев У.Е., **Бексейтова К.С.**, Тауанов Ж.К., Тоштай К., Сайлауханулы Е., Кудайбергенов К.К. Способ получения сорбента для очистки воды от микропластика // Пайдалы модельге патент №8598. – 03.11.2023. – 6 с.

Ғылыми-зерттеу жұмыстарымен және мемлекеттік бағдарламалармен байланысы:

№ AP14869499 «Тұрақты полимер мен органикалық ластаушы заттардың: микро- нанобөлшектерден молекулаларға дейін ыдырауы үшін су тазалауға плазмалық технологияны қолдану» - 2022–2024 ж.ж.

Диссертацияның құрылысы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс 115 (қосымшаны қоспағанда) бетте орындалды және 37 сурет пен 17 кестеден тұрады. Жұмыс кіріспеден, әдебиеттерге шолудан, эксперимент әдістемесінен, нәтижелер мен талқылаулардан, қорытындыдан және 144 атауды қамтитын пайдаланылған дереккөздердің тізімінен тұрады.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Экологияның пластикпен ластануы

Қазіргі таңда әртүрлі полимерлі пластмассалар мен олардың композиттері кеңінен өндіріледі.. Полиэтилен (ПЭ), полипропилен (РР), полиэтилентерефталат (ПЭТ), полистирол (ПС) және поливинилхлорид (ПВХ) өнеркәсіптік қолданудың жан-жақты болуына байланысты ең кең таралған пластмассалар болып табылады. 1-кестеде олардың негізгі сипаттамалары жинақталған [4,5].

Кесте 1 - Негізгі пластиктердің сипаттамасы [6,7]

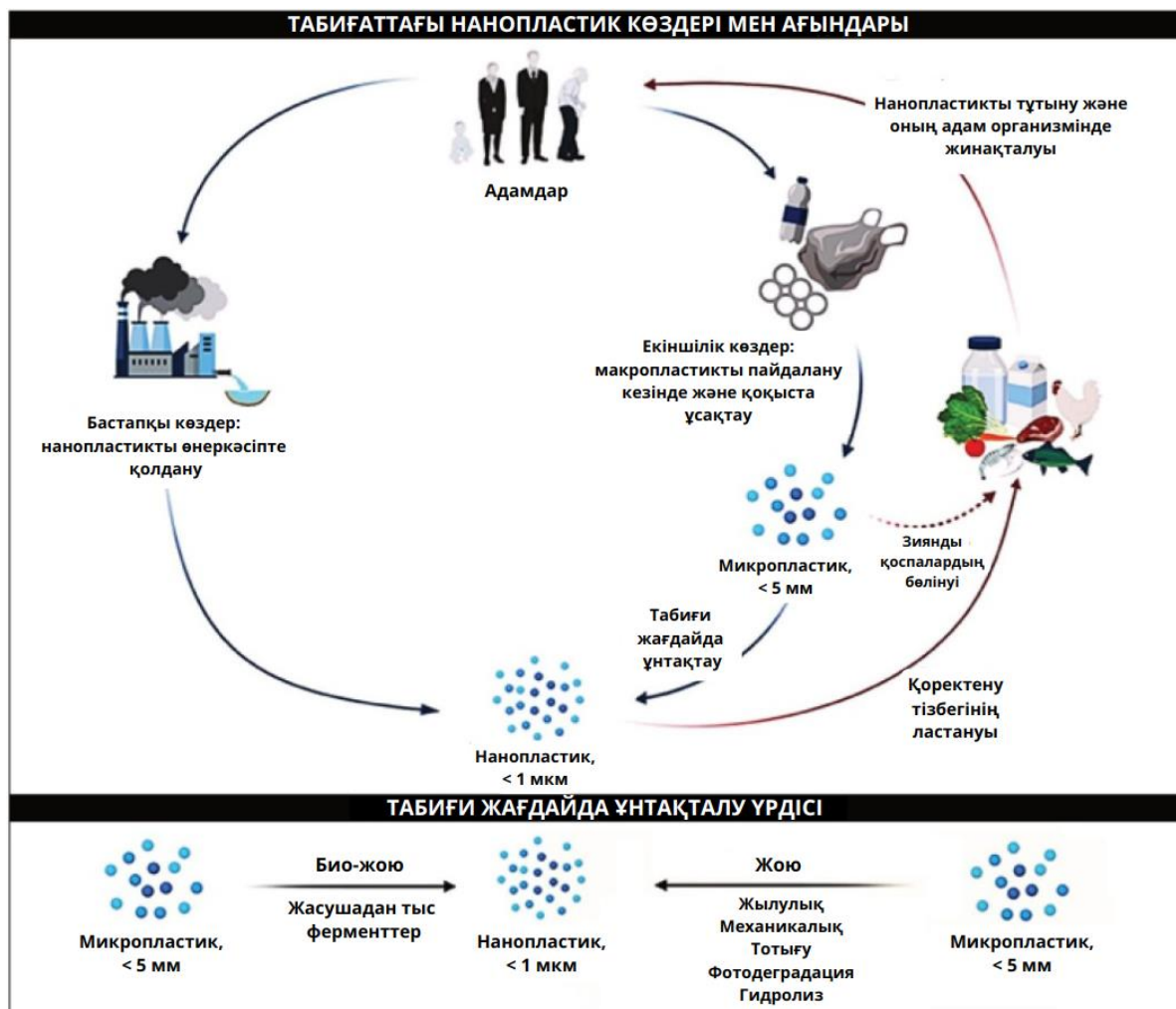
Пластиктің белгісі	Ағылшын тіліндегі атауы	Орысша атауы	Химиялық формуласы	Қасиеттері мен қауіпсіздігі	Ескерту
1	2	3	4	5	6
	PET немесе PETE	ПЭТ, ПЭТФ Полиэтилен терефталат (лавсан)	$(C_{10}H_8O_4)_n$	Жоғары тосқауыл көрсеткіштері. Күн сәулесіне төзімді. +60°C дейін рұқсат етілген жылу әсері. Арнайы таңбалау болған кезде микротолқынды пештер мен пештерде қыздыруға болады. Қайта пайдалану ұсынылмайды.	Әдетте минералды су ыдыстарын, алкогольсіз сусындар мен жеміс шырындарын, қаптамаларды, блистерлерді, қаптамаларды өндіру үшін қолданылады. Қайта өңдеудің жоғары мүмкіндігі бар.
	PEHD немесе HDPE	ПЭВП, ПЭНД Жоғары тығыздықтағы полиэтилен, Төмен қысымды полиэтилен	$(C_2H_4)_n$	Химиялық әсерге жоғары беріктік. 90°дейін рұқсат етілген жылу әсері.	Бөтелкелер, колбалар, жартылай қатты қаптамалар өндірісі. Бұл тағамды пайдалану үшін қауіпсіз болып саналады. Қайта өңдеудің жақсы әлеуеті бар.
	PVC / V	ПВХ Поливинилхлорид	$(C_2H_3Cl)_n$	Тұрмыстық және өндірістік жағдайларда қолдануға қауіпсіз. Химиялық инерттілік, тосқауыл және бактерияға қарсы қасиеттері. Қолдану мерзімі ұзақ. Төмен температураға төзімділік.	Құбырлар, түтіктер, бақша жиһаздары, еден жабындары, терезе профильдері, жалюзи, жабысқақ таспалар, жуғыш заттар мен клеенкалар жасау үшін қолданылады. Медицина мен құрылыста кең таралған. Қайта өңдеудің жоғары мүмкіндігі бар
	LDPE немесе PELD	ПЭНП, ПЭВД Төмен тығыздықтағы полиэтилен,	$(C_2H_4)_n$	Химиялық әсерге беріктілігі жоғары. Микротолқынды пештерде қолдануға болмайды. Қыздыру	Брезенттер, қоқыс сөмкелері, пакеттер, пленкалар және икемді ыдыстар өндірісі. Бұл тағамды сақтауға пайдалану үшін қауіпсіз болып саналады. Қайта өңдеудің жақсы мүмкіндігі

1-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6
		Жоғары қысымды полиэтилен		ұсынылмайды. Ыстық тағамды сақтауға ұсынылмайды.	бар.
	PP	ПП Полипропилен	$(C_3H_6)_n$	Химиялық әсерге беріктілігі жоғары. Микротолқынды пеште қыздыруға рұқсат етіледі. Мұздатуға рұқсат етіледі.	Автомобиль өнеркәсібінде (жабдықтар, бамперлер), ойыншықтар жасауда, сондай-ақ тамақ өнеркәсібінде, негізінен қаптамалар жасауда қолданылады. Су құбырларына арналған полипропилен құбырлары жиі кездеседі. Бұл тағамды сақтауда пайдалану үшін қауіпсіз болып саналады. Қайта өңдеудің жақсы мүмкіндігі бар.
	PS / EPS	ПС Полистирол	$(C_8H_8)_n$	Суық тағамды сақтауға қайта пайдалануға рұқсат етіледі. Жоғары соққыға төзімді және жылу окшаулау. Микротолқынды пештерде қолдануға болмайды. Қыздыру ұсынылмайды. Ыстық тағамды сақтау ұсынылмайды.	Ғимараттардың жылу окшаулағыш плиталарын, тамақ орамдарын, ас құралдары мен шыныаяқтарды, CD қораптарын және басқа қаптамаларды (тамақ пленкасы мен көбік материалдары), ойыншықтарды, ыдыс-аяқтарды, қаламдарды және т.б. өндіруде қолданылады. Қайта өңдеудің шектеулі мүмкіндігі бар.
	OTHER немесе O	Басқалар		Қасиеттерін жақсарту үшін пластиктің әртүрлі түрлерін біріктіру, мысалы, композициялық немесе көп қабатты қаптама.	Бұл топқа алдыңғы топтарға енгізуге болмайтын кез келген басқа пластик кіреді. Ол қатты, мөлдір бұйымдар жасау үшін қолданылады, Кейбір материалдардың қайта өңдеу мүмкіндігі төмен, бірақ кейбір материалдар сәтті қайта өңделеді, мысалы, LDPE және HDPE қоспасы, сондай-ақ полиэтилен мен полипропилен қоспасы, кейбір акрил материалдары, биопластиктердің көпшілігі. Мұндай материалдар көбінесе құбырлар, сөмкелер, асфальт толтырғыштар, қораптар, конустар және басқа да тұтыну тауарларын өндіруде қолданылады.

Пластмассалар әдетте биологиялық ыдырамайды, бірақ кейбіреулері гидролиз, микроорганизмдер немесе ультракүлгін сәуле әсерінен биологиялық ыдырауы мүмкін [6,7].

Көлеміне қарай пластикалық бөлшектер нанопластик ($<1 \times 10^{-3}$ м), микропластик (1×10^{-3} м-ден $<5 \times 10^{-3}$ м дейін), мезопластик (5×10^{-3} м-ден $<25 \times 10^{-3}$ м дейін) және макропластик ($\geq 25 \times 10^{-3}$ м) бөлінеді [8,9]. Нанопластик пластикалық қалдықтардың ыдырауынан пайда болады және экожүйеге еніп, қоршаған ортаны және тамақ өнімдерін ластайды, бұл оның адам ағзасында жиналуына әкелуі мүмкін [10].



Сурет 1 - Табиғаттағы микропластитердің пайда болуы мен таралу көздері

Халық санының өсуімен қаптама, электротехника, спорт, автомобиль жасау, құрылыс, косметика өнеркәсібі, суды тазарту және т.б. сияқты салаларда кеңінен қолданылатын пластмассаны тұтыну да артады. Пластмассалар екі түрге бөлінеді: термореактивті және термопластикалық [6, б. 5].

Термореактивті пластмассаларды қайта өңдеуге болмайды. мыналар жатады:

- полиуретандар (жастықтар, оқшаулағыш көбіктер, құрылыс материалдары және т.б. өндірісте қолданылады);
- кейбір полиэфирлер, эпоксидтер және акрил материалдары.

Термопластикалық пластмассаларды, керісінше, қайта өңдеуге болады. Оларға мыналар жатады:

- Полипропилен (автомобиль бөлшектерінде, тағамдар қаптамасында, тамақ контейнерлерінде, бөтелке қақпақтарында және т.б. қолданылады);
- Полиэтилен (сусабын бөтелкелерінде, ойыншықтарда, полиэтилен пакеттерде, құбырларда, бөтелке қақпақтарында және т.б. кездеседі);
- Поливинилхлорид (жақтаулар, құбырлар, аксессуарлар және т.б. жасау үшін қолданылады);
- Полиэтилентерефталат (PET) (су бөтелкелерін өндіруде кеңінен қолданылады);
- Полистирол (жылу оқшаулауында, көзілдірікте және басқа өнімдерде қолданылады);
- Поликарбонаттар және полиамидтер[11,12].

2-кесте Қазақстандағы жағдайды Қытай, Үндістан және АҚШ сияқты әлемдік көшбасшылармен салыстыруға мүмкіндік беретін пластикпен ластанудың жаһандық көрсеткіштерін көрсетеді. Қазақстан пластикалық қалдықтарды дұрыс басқармау индексі (MWI – 94,1%) өте жоғары елдер қатарына жатады. Бұл көрсеткіш Үндістанмен (98,6%) салыстыруға келеді, бірақ Қытай (17,4%) және АҚШ (8,7%) деңгейлерінен едәуір жоғары. Қазақстандағы пластикалық қалдықтар өндірісінің салыстырмалы түрде аз көлеміне (жылына 1,16 млн тонна) қарамастан, олардың шамамен 94%-ы дұрыс басқарылмайды. Бұл елдегі қайта өңдеу инфрақұрылымының әлсіздігін көрсетеді. Салыстыру үшін, АҚШ-та пластикалық қалдықтардың жалпы көлемі едәуір көп болғанымен, дұрыс басқарылмайтын бөлігі небәрі 8,7%-ды құрайды.

Қазақстанда жан басына шаққандағы пластикті тұтыну жылына 62,1 кг-ға жетеді, бұл АҚШ (69 кг) деңгейіне жақындап келеді және Қытай (26,7 кг) мен Үндістан (5,3 кг) көрсеткіштерінен едәуір жоғары. Бұл Қазақстанның пластикке жоғары тәуелділігін көрсетеді. Қазақстанда микропластикпен және химиялық қоспалармен ластану (тиісінше жылына 58 878 тонна және 6 690 тонна) АҚШ, Қытай және Үндістанға қарағанда айтарлықтай төмен, бірақ ел халқының аздығын ескерсек, бұл көрсеткіштер салыстырмалы түрде жоғары үлес салмағына ие. Қалдықтарды басқарудың дамыған жүйелерінің арқасында MWI төмен деңгейін көрсететін АҚШ пен Қытайдан айырмашылығы, Қазақстан елеулі экологиялық сын-қатерлерге тап болады.

Кесте 2 - Әлемдік пластикпен ластану көрсеткіштері (2024ж.) (қалдықтарды дұрыс басқармау индексі (MWI)[13,14]

Ел	Mwi-дегі пластикпен ластанудың үлесі (%)	Пластикпен ластану деңгейі (MWI)	Пластикқалдықтарды өндіру көлемі (тонна / жыл)	Дұрыс тасталмаған пластик қалдықтардың көлемі (тонна / жыл)	Жан басына шаққандағы пластикті тұтыну (кг/жыл)	Қоршаған ортаны ластайтын пластикқалдықтар (тонна / жыл)	Импортталған пластик қалдықтардың көлемі (тонна / жыл)	Су жолдарына түсетін микропластик (тонна / жыл)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Үндістан	98.6	Өте жоғары	7408124	7300752	5.3	59260	98860	330764
Қытай	17.4	Төмен	37606230	6546264	26.7	496480	1273710	517699
АҚШ	8.7	Өте төмен	22867246	1992144	69	380350	264760	254667
Индонезия	98.4	Өте жоғары	3366941	3313742	12.4	26940	79080	80414
Пакистан	91.5	Өте жоғары	790123	723213	3.5	6320	4790	58487
Нигерия	99.4	Өте жоғары	935848	930624	4.5	7490	960	27685
Бразилия	98.0	Өте жоғары	4911580	4811936	23	39290	1250	53708
Бангладеш	98.5	Өте жоғары	579920	571453	3.5		2860	47830
Ресей	97,8	Өте жоғары	3164038	3094976	22	25310	12180	47987
Эфиопия	96.4	Өте жоғары	150254	144867	1.3	5260	-	13381
Мексика	67.2	Жоғары	4049874	2723104	32.1	200880	26090	36238
Жпония	10.9	Өте төмен	3806805	413770	30.2	675660	2540	172872
Филиппин	98.4	Өте жоғары	938218	922969	8.4	78540	7950	31807
Египет	89.4	Өте жоғары	834699	745985	7.8	70	950	31451
Конго ДР	97.8	Өте жоғары	1144387	1118640	12.3	30	-	10456
Вьетнам	32.0	Төмен	2951900	944959	30,5	131330	713980	27130
Иран	84.4	Өте жоғары	1305605	1102093	15	-	-	19684
Түркия	48.0	Орташа	938490	450803	11.2	9580	429770	19827
Германия	8.3	Өте төмен	3568313	297559	42.9	428860	294020	74309
Таиланд	98.5	Өте жоғары	3355763	3304945	46.9	132630	179080	26463
Танзания	99.6	Өте жоғары	126931	126432	2.1	3030	200	7298
Ұлыбритания	12.3	Өте төмен	2085254	256610	31.1	149230	45720	59546

2-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Франция	5.1	Өте төмен	2680095	136239	39.7	314320	101040	60757
ОАР	81.8	Өте жоғары	1013303	828949	17.2	8110	5600	12765
Италия	22.0	Төмен	3335851	734733	56.1	156940	141810	55704
Кения	99.0	Өте жоғары	270850	267861	5.2	2170	50	7512
Мьянма	99.2	Өте жоғары	498431	494335	9.3	6120	30490	14348
Колумбия	62.4	Жоғары	769331	480247	15.1	6150	100	12425
Уганда	99,7	Өте жоғары	59786	59613	1.3	510	30	4758
Судан	80.5	Өте жоғары	359574	289580	8.1	-	-	6722
Испания	16.9	Төмен	1580823	267425	33.4	57160	141750	42735
Ирак	98.4	Өте жоғары	695106	683664	16.3	-	480	8950
Алжир	12.8	Өте төмен	2092007	268285	48.1	-	-	13747
Аргентина	40.8	Орташа	1236184	503987	27.2	9890	-	23641
Ауғанстан	98.1	Өте жоғары	447766	439097	11.5	-	850	9101
Польша	13.5	Өте төмен	1315	177365	34.7	130100	214850	35388
Канада	2.6	Өте төмен	2106603	54061	55.4	386440	426440	29422
Марокко	74.4	Жоғары	548160	407884	14.9	4390	2530	5980
Украина	59.4	Орташа	1066942	633696	24.2	8540	37140	32866
Ангола	94.4	Өте жоғары	568842	536821	17	4550	210	8184
Сауд Арабиясы	70.2	Жоғары	2105362	1478568	58.5	43530	30	26737
Өзбекстан	98.2	Өте жоғары	100000	98225	2.9	800	14400	8212
Йемен	97.8	Өте жоғары	384783	376318	11.9			3581
Мозамбик	99.9	Өте жоғары	105235	105074	3.4	860	640	3671
Гана	88.0	Өте жоғары	141531	124522	4.4	1130	910	4026
Перу	94.5	Өте жоғары	597668	564722	17.9	4780	5230	8251
Малайзия	76.4	Жоғары	1371397	1047735	41.3	25650	589970	11789
Непал	93.8	Өте жоғары	267823	251325	9.1	2140	-	8995

2-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Мадагаскар	99.8	Өте жоғары	299816	299232	10.6	2400	-	3349
Піл Сүйегінің Жағалауы	98.0	Өте жоғары	473230	463511	17.7	3790	3210	7102
Венесуэла	53.2	Орташа	1200487	638790	42.1			8029
Камерун	87.5	Өте жоғары	107930	94400	4.1		30	7425
Нигер	98.2	Өте жоғары	37313	36656	1.5			1304
Австралия	9.3	Өте төмен	1160779	107851	45.2	165690	17020	33117
Сирия	94.6	Өте жоғары	315000	297944	15.2			2679
Мали	97.1	Өте жоғары	38747	37626	1.8	2740	60	2133
Тайвань	4.5	Өте төмен	1484073	66635	62			32765
Буркина- Фасо	94.1	Өте жоғары	231773	217974	10.8	1850	170	4140
Шри-Ланка	92.1	Өте жоғары	184216	169645	8.4	1470		10369
Малави	97.2	Өте жоғары	103247	100392	5.3	830	140	2255
Замбия	94.0	Өте жоғары	277947	261284	14.7	2840	50	2630
Қазақстан	94.1	Өте жоғары	1164935	1096651	62.1	9320	10	58878

Жоғарыда айтылғандар микропластикпен (МП) ластану проблемасының ауқымын көрсетеді. әсіресе, МП-ның адам денсаулығы мен экожүйелердің жағдайына жан-жақты әсері әлі де толық зерттелмеген.

1.1.1 Микропластиктердің жіктелуі

Микропластик оның шығу көзіне байланысты бастапқы және қайталама болып бөлінеді [13-16]. Бастапқы микропластик пластикалық материалдарды микро масштабта өндіру барысында түзіледі. Оған пластикалық талшықтар, түйіршіктер және микротүйіршіктер жатады. Пластик талшықтар тоқыма өнеркәсібінде, түйіршіктер әртүрлі пластмасса бұйымдарын өндіруде, ал микро түйіршіктер косметикалық және гигиеналық өнімдер өндіруде қолданылады. Бастапқы микропластик пластмасса өндірісінен бөлінетін қалдықтар мен жеке күтім өнімдеріндегі микро тазартқыш элементтерден пайда болады [17]. Бұл түрі қоршаған ортаға атмосфера арқылы таралады., Мысалы, жуу кезінде маталардың тозуы, өндіріс пен тасымалдау барысында микробөлшектердің байқаусызда жоғалуы, сондай-ақ тұрғын үй-жайлардан шығарылатын ағынды сулардың жеткіліксіз тазартылуы.

Қайталама микропластиктер бөтелкелер, қаптамалар, киім-кешек, теңіз қалдықтары, сөмкелер, шиналар, өнеркәсіптік және ауылшаруашылық қалдықтары сияқты ірі пластикалық заттардың бөлшектенуі нәтижесінде түзіледі. Бұл фрагментация процесі күн радиациясының, желдің және ультракүлгін сәуленің әсерінен жүреді [18].Kudzin және әріптестері қайталама микропластиктердің фотолиз, механикалық әсерлер, термототығу, термодеградация және биодеградация салдарынан ірі пластикалық бөлшектердің ыдырауынан түзілетінін сипаттайды [19].

Адамдардың микропластикаға ұшырау жолдарын түсіну өте маңызды. Негізгі әсер ету жолдары — ауыз арқылы қабылдау, ингаляция және теріге тікелей жанасу, олардың ішінде ең кең тарағаны — ауыз арқылы қабылдау. Адамдар әртүрлі жағдайларда микропластикпен байланысқа түседі, ал оның қоршаған ортада жоғары қозғалғыштығы әсер ету қаупін арттырады.

Кесте 3 - Бастапқы және қайталама МП мөлшері, пішіні және түрі бойынша жіктелуі

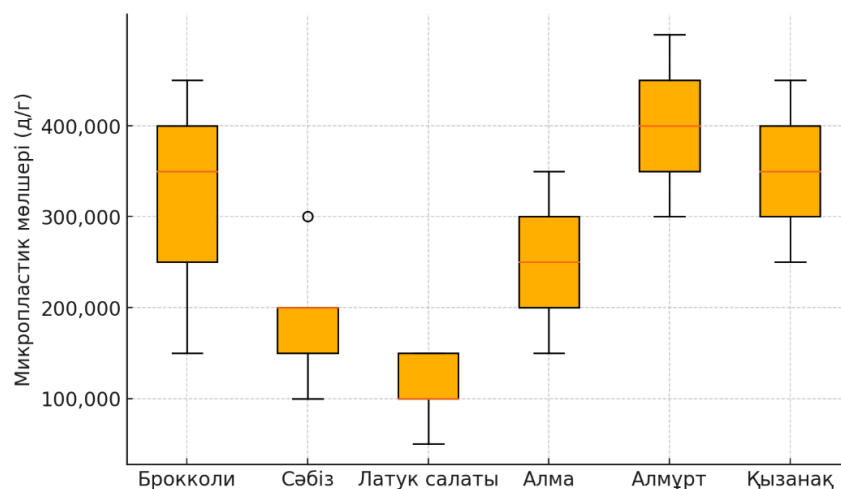
МП	
1	
Бастапқы Косметика мен жеке күтім өнімдерінен жасалған түйіршіктер, микро моншақтар, жылтырлар	Қайталама - Пластмассаны қалыпты пайдалану кезінде тозу - Ауадағы шаң - Ірі пластикалық өнімдердің ыдырауы

1		
Және		
Өлшем МП ≥ 5 мм Нанопластик ≥ 1 мкм	Пішін Түйіршіктер, Микро моншақтар, текшелер, шыбықтар, көбік, талшықтар, фильм, фрагмент және микрофибра	Түрі - Жоғары тығыздықтағы МП (ПЭТ, ПВХ) - Тығыздығы төмен МП (КС, ЭУП, ПЭП, ПП)

Микропластик (МП) сүт, шай пакеттері, теңіз өнімдері, бөтелкедегі су, тұз және қант сияқты күнделікті тағамдарда кездеседі [20-23]. Мысалы, еуропалықтар жыл сайын шамамен 11 000 МП бөлшектеріне судағы микропластиктерді сүзіп алатын моллюскаларды тұтыну арқылы ұшырайды [24]. Адамдар тамақтану әдетіне байланысты жыл сайын 39 000-нан 52 000-ға дейін микропластик бөлшектерін тұтынуы мүмкін.

Сонымен қатар, микропластик топырақта, әсіресе ауыл шаруашылығы жүйелерінде кең таралған [25]. Ол өсімдіктердің су және қоректік заттарды сіңіру жүйесіне еніп, тамырларға, сабақтарға, жапырақтар мен жемістерге ауысуы мүмкін, әсіресе бөлшектер теріс зарядталған жағдайда болады [26]. Азық-түліктің микропластикпен ластануы ағынды сулардың жауын-шашыны, тыңайтқыш ретінде компостты пайдалану және құрамында пластик бар мульча қолдану арқылы жүреді, бұл оның адам ағзасына түсу ықтималдығын арттырады [27,28].

Микропластикпен байланысты экологиялық мәселелер барған сайын айқын бола түсуде. Көптеген зерттеулер микропластиктердің тамақ пен суды ластайтынын растайды.



Сурет 2 - Өнім үлгілерінде кездесетін МП бөлшектерінің таралу диаграммалары [29]

2020 жылы Италияда жүргізілген зерттеу микропластиктің қарапайым жемістер мен көкөністерде кездесетінін көрсетті. Зертханалық тәжірибелер бидай мен салат сияқты өсімдіктердің микропластик бөлшектерін, осы бөлшектермен ластанған топырақ арқылы сіңіре алатынын дәлелдеді. Бұл микропластиктердің ластанған топыраққа ұшыраған өсімдіктер арқылы біздің тағамымызға түсуі мүмкін екенін растайды (сур. 2) [24, б. 13].

1.1.2 Микропластиктің адам денсаулығына әсері

Микропластиктер көбінесе полиэтилен, полистирол және полипропилен сияқты дәстүрлі полимер материалдарынан жасалған, тамақ тасымалдауға арналған контейнерлерде жиі кездеседі [30]. Зерттеулерге сәйкес, мұндай контейнерлер арқылы тамақты аптасына төрт-жеті рет тұтынатын адам 10-нан 200-ге дейін микропластик бөлшектерін қабылдауы мүмкін [31]. Сонымен қатар, зерттеулер силиконды резеңке емізіктерді бумен зарарсыздандыру олардың бетіне зақым келтіріп, микропластик бөлшектерінің ауаға таралуына себеп болатынын көрсеткен. Балаға үнемі бөтелке арқылы тамақ беру нәтижесінде, бір жылдың ішінде ол шамамен 0,66 миллион микропластик бөлшектерін сіңіруі мүмкін деп болжануда [32].

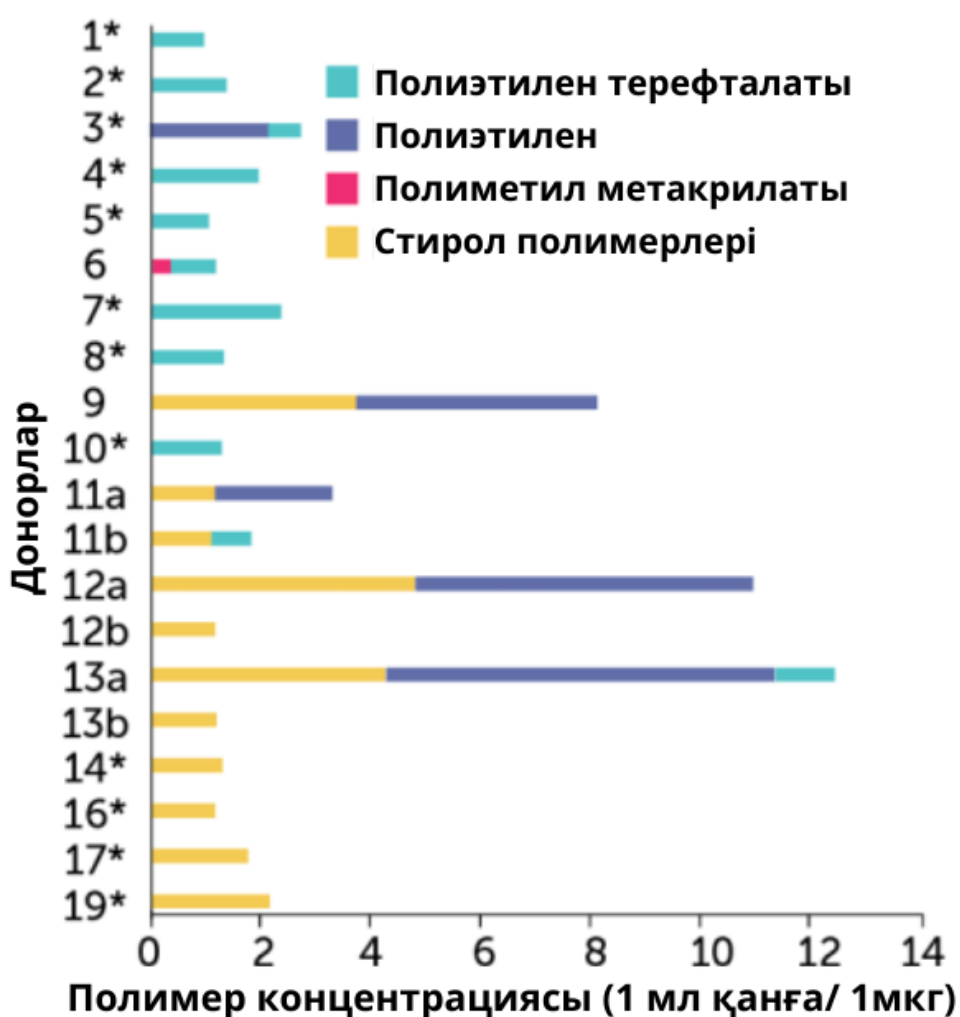
Полиэтилен, полистирол және полипропилен талшықтары сияқты микропластикалық бөлшектер ауада да кездеседі, олардың диаметрі 10-нан 8000 мкм-ге дейін өзгеруі мүмкін [33]. Атмосферадағы микропластиканың негізгі көздері – жол жамылғыларының тозуы мен көлік құралдары, олар жалпы көлемнің шамамен 84%-ын құрайды [34]. Мысалы, Париж қаласында сыртқы ауадағы микропластикалық талшықтардың орташа концентрациясы 5,4 талшық/м³ болса, үй ішіндегі ауада 0,9 талшық/м³ құрайды [35]. Ал Шанхай қаласында ауадағы микропластиктің орташа концентрациясы 1,4 бөлшек/м³, бөлшектердің өлшемі 23-тен 5000 мкм-ге дейін [36]. Адам ағзасының микропластиктермен жылдық байланысы – яғни жұту және ингаляция арқылы – 74 000-нан 121 000-ға дейін бөлшекті құрауы мүмкін. Зерттеулер адамның өкпесінде микропластикалық талшықтардың, әсіресе полиэтилен мен полипропиленнің бар екенін анықтаған, бұл олардың ингаляциясы кезінде денсаулыққа зиян келтіруі мүмкін екенін көрсетеді [37,38].

Микропластик әдетте тері арқылы ағзаға енбейді, алайда оның бөлшектері тері бетіне түсіп, жанасу арқылы ықпал ету қаупін арттырады. Мысалы, құрамында микропластик бар бет кремдері мен тазартқыш құралдарды қолдану полиэтиленмен жанасу ықтималдығын арттырады. Сондай-ақ, жерде еңбектеп немесе ойнап жүрген балалардың терісі микропластик бөлшектерімен жиі жанасуы мүмкін. Бұл бөлшектер теріге өтіп, құрамында бисфенолдар, триклозан және фталаттар сияқты зиянды қосылыстарды тасуы ықтимал [39–41].

Соңғы зерттеулер микропластиктің адам қанына өтуі мүмкін екенін көрсетті, бұл оның денсаулыққа тигізетін ықтимал зиянына қатысты үлкен алаңдаушылық тудырып отыр. Микропластик бөлшектері ағзаның өкпе, көкбауыр, бауыр, тоқ ішек, нәжіс, плацента және емшек сүті сияқты 15-ке жуық биологиялық құрылымдарынан табылған [42]. Бұл микропластиктердің қан айналымы арқылы бүкіл ағзаға таралуы мүмкін екенін және адам денсаулығына

ұзақ мерзімді әсер етуі ықтимал екенін көрсетеді. Әсіресе, нәрестелер мен жүкті әйелдер микропластиктің әсеріне неғұрлым осал топқа жатады [38, б. 9].

Лесли және әріптестері Нидерландыда 22 сау ересек еріктінің 17-інің қан үлгілерінен микропластиктерді тапты. Бұл нәтижелер ғалымдардың микропластиктердің адамның қанына сіңуі мүмкін деген күдігін растайды [43]. Табылған полимерлердің түрлері қатысушылар арасында әр түрлі болды, сондай-ақ микропластиктердің концентрация деңгейі де әр түрлі. Мысалы, 11, 12 және 13-ші донорлар екі қан үлгісін беріп, екеуінде де микропластик табылды. Ал басқа қатысушылардың көпшілігінде (3-суретте жұлдызшамен белгіленген) үлгілердің бірінде микропластик табылса, екіншісінде ол жоқ болды.



Сурет 3 - Адамның қан үлгілерінде кездескен МП деңгейі [43, б. 11]

Микропластик өзінің қауіп төндіруінен басқа, биологиялық тіңдер мен мүшелерге ене алатын көптеген ластаушы заттарды тасымалдайды. Мысалы, бронхоальвеолярлы шаю сұйықтығында 100 мл-ге орта есеппен $9,18 \pm 2,45$ микропластикалық бөлшек табылды [44]. Бұл бөлшектер полиэтилен (PE), полиакрил қышқылы (PAA) және полиуретан (PU) материалдарынан болды. Нәрестелерде микропластиктің концентрациясы 0-ден 12 мкг/г-ға дейін өзгеруі мүмкін [45], анықталған бөлшектер негізінен полиэтилентерефталат (ПЭТ) және

поликарбонат (ДК) болды. Нәжісте микропластика 0,093-тен 16,1 мг/г-ға дейін болуы мүмкін [46] және ол полипропилен (PP), ПЭТ және полистиролдан (PS) тұрады. Көкбауырда бір граммға 0,4-тен 2,2-ге дейін микропластикалық бөлшектер болуы мүмкін [47], негізінен PP, PET және PS. Адамның қанынан 1,6 микропластикалық бөлшек табылды бір граммға [48], PS, PVC және PET басым. Ақырында, шашта PP, PET және PS-тен тұратын бір адамға күніне орта есеппен 3,5 микропластикалық бөлшек болуы мүмкін.

1.2 Судың органикалық қосылыстармен ластануы

Әлемдік су ортасының органикалық қосылыстармен ластануы тұздармен ластанғаннан кейін екінші орында тұр. Алайда, тұрақты даму тұрғысынан бұл XX ғасырдан бастап адамзат алдында тұрған ең өткір проблемалар мен қауіптердің бірі болып табылады, себебі су айналымындағы табиғи және техногендік органикалық заттар экосистемалар мен адам денсаулығына үлкен қауіп төндіреді [49].

Адамның су тұтыну көздері, әдетте, тұщы су болып табылатындығына байланысты, олардың құрамындағы тұздардың пайызы органикалық заттардың мөлшерінен аз. Ал адамның өмірлік және экономикалық қызметінің ең көп көлемдегі өнімдері суға түсетін органикалық қосылыстар болып табылады [50].

Жер шарында халық санының өсуі суды тұтынудың артуымен, оның сапасына қойылатын талаптардың жоғарылауымен және сонымен бірге адам қызметінің нәтижесінде тұщы су көздерінің қасиеттерінің нашарлауымен бірге жүреді [51]. Тұрмыста, өнеркәсіпте және ауыл шаруашылығында қолданылатын су көздерін органикалық тұрақты қосылыстардан тазарту мәселесі айтарлықтай маңызды [52].

Судың органикалық қосылыстармен ластануы оның сапасының нашарлауына әкеліп соғады, бұл хромның, бұлыңғырлықтың, жағымсыз иіс пен дәмнің пайда болуына, микроорганизмдердің дамуына, құбырлардың биологиялық ластануына, жабдықтың тез коррозиясына және өнеркәсіптегі технологиялық процестердің тиімділігінің төмендеуіне ықпал етеді [53]. Органикалық ластанудың негізгі көрсеткіштері оттегінің химиялық тұтынылуы (CPC) және жалпы органикалық көміртегі (TOC) болып табылады [50, б. 303]. Органикалық ластанудың көздері табиғи процестер (гумин және фульв қышқылдары, микроорганизмдердің, өсімдіктердің, жануарлар мен адамдардың метаболизм өнімдері) және техногендік факторлар (жуғыш және косметикалық құралдар, дәрі-дәрмектер, инсектицидтер), олар өнеркәсіпте, ауыл шаруашылығында және тұрмыстық пайдалануда органикалық қосылыстарды өндіруге, өңдеуге және кәдеге жаратуға байланысты туындайды [54]. Суда органикалық қосылыстар еріген, газ тәрізді немесе ерімеген күйде (пленкалар, тамшылар, эмульсиялар) болуы мүмкін, бұл оларды жою мен бақылауды қиындатады [49, б. 838].

Суды органикалық ластанудан тазарту әдістерін үш негізгі топқа бөлуге болады: бөлу, биологиялық және тотығу.

Бөлуге негізделген әдістер:

- Коагуляция және флокуляция-коагулянттар (мысалы, алюминий немесе темір тұздары) мен флокулянттардың қосылуы ұсақ органикалық бөлшектердің сүзу арқылы тұнбаға түсетін немесе жойылатын үлкен үлпектерге қосылуына ықпал етеді[50, б. 305].

- Флотация-ластаушы заттарды су бетіне тасымалдау үшін газ көпіршіктерін пайдалану, содан кейін көбікті кетіру[52, б. 5].

- Сүзу-органикалық қоспаларды құм, мембрана және көмір сүзгілері арқылы механикалық бөлу, сонымен қатар тереңірек тазарту үшін нанофльтрация және кері осмос қолдану[54, б. 16].

Биологиялық тазартуға негізделген әдістер:

- Табиғи биологиялық ыдырау-органикалық қосылыстар табиғи микроорганизмдердің әсерінен биодеградацияға ұшырайтын процесс [51, б. 191].

- Белсенді тұнба және биофльтрация-аэробты және анаэробты жағдайларда органикалық қосылыстарды ыдырату үшін аэротенктер мен биофилтрлер сияқты био тазарту жүйелерінде микроорганизмдерді қолдану[53].

Тотығуға негізделген әдістер:

- Жетілдірілген тотығу процестері (Advanced Oxidation Processes, AOPs) – озонды, сутегі асқын тотығын, ультракүлгін сәулені, фотокатализаторларды (мысалы, титан диоксиді) және Фентон реактивтерін пайдалануды қамтитын қарқынды тотығу технологиялары, олар органикалық заттарды көмірқышқыл газы мен су сияқты зиянсыз қосылыстарға дейін бұзады[49, б. 838].

- Озондау-органикалық ластануды тиімді тотықтыратын және қоздырғыштарды бұзатын озонмен суды өңдеу[52, б. 7].

- Хлорлау және перманганаттың тотығуы – органикалық заттарды ыдырату және суды дезинфекциялау үшін хлор немесе калий перманганатын қолдану[50, б. 307].

Әдістердің әрқайсысы органикалық ластанудың түріне, концентрациясына және тұрақтылығына, сондай-ақ тазартылған судың сапасына қойылатын талаптарға байланысты қолданылады. Оңтайлы тазарту схемасы көбінесе жақсы нәтижеге жету үшін бірнеше технологиялардың жиынтығын қамтиды.

1.3 Микропластиктер мен органикалық ластаушы заттарды тазалау әдістері

Бүгінгі таңда микропластиктерді жою маңызды міндетке айналды, өйткені бұл бөлшектер кішірек фрагменттерге ыдырауы мүмкін, бұл олардың санын көбейтіп қана қоймай, сонымен қатар экожүйе мен адам денсаулығына қауіп төндіретін қауіпті химиялық заттардың бөлінуіне ықпал етеді. Қоршаған ортаны микропластиктен тазартудың ең көп қолданылатын әдістерінің бірі-ластанған су көздерін сүзгіден өткізіп, микропластик жойылғанша сүзу. Сүзудің тиімділігі сүзгі тесіктерінің мөлшеріне байланысты: кеуектердің мөлшері неғұрлым аз кіші болса, микропластиктерден тазарту соғұрлым тиімді болады [55]. Мысалы, [56] зерттеу жұмысында, әр түрлі кеуек өлшемдері бар сүзгілерді қолданған (20, 100 және 300 мкм), 20 мкм кеуек өлшемі бар сүзгі барлық дерлік микропластиктерді

алып тастап, тек 1,8 микропластик/м³ қалдырғанын көрсетті, ал 300 мкм сүзгі 155 микропластик/м³ дейін қалдыруға мүмкіндік берді. Сүзудің тағы бір шектеуі-сүзгі мембраналарының микропластиктермен ластануы, бұл үнемі техникалық қызмет көрсетуді және тазалауды қажет етеді [57].

Жаңа тәсілдердің бірі-сығымдау және релаксация механизмі арқылы микропластиктерді тиімді адсорбциялай алатын, судың лайлануын 80,1% - ға дейін төмендететін хитозан нанофибрлеріне негізделген губканы қолдану [58]. Сондай-ақ, теріс зарядталған микропластиктер мен оң зарядталған MOF [59] арасындағы күшті электростатикалық тартылыс арқасында полистирол (PS) сияқты микропластиктердің 92% - на дейін жоя алатын металлоорганикалық жақтауларға (MOF) негізделген материалдар әзірленді.

Микропластиктерді жоюдың маңызды әдісі-электрокоагуляция — еріген және ұсталған қатты заттардың тұндырылуына ықпал ететін сулы ерітіндідегі электродтарға берілетін тұрақты токты пайдаланып суды тазарту процессі [59, б. 8]. Шен және оның әріптестері [60] электрокоагуляция арқылы ағынды сулардан микропластиктердің 100% - на дейін жоюға болатынын көрсетті.

Алайда, жоғары тиімділікке қарамастан, электрокоагуляцияны қолдану жоғары пайдалану шығындарына байланысты шектеулі, әсіресе ірі өнеркәсіптік ауқымда қолдану қиын. Осыған байланысты микропластиктерді жою үшін жасанды түрде жасалған микробтарды қолдану сияқты балама әдістер қарастырылуда. Лю және оның әріптестері [61] *Pseudomonas aeruginosa* бактериясына негізделген биофильмді әзірледі, ол "ұстау және босату" механизмі арқылы ПВХ және ПС сияқты микропластиктерді тиімді ұстай алады. Бұл биофильм микропластиктердің 90%-дан астамын ұстап, арабинозамен ынталандырған кезде оларды шығара алады, бұл суды динамикалық тазарту үшін биофильмді пайдалануға мүмкіндік береді [62].

Мұның бәрі микропластиктерді жоюдың кешенді тәсілінің қажеттілігін көрсетеді, соның ішінде микропластиктердің қоршаған ортаға және адам денсаулығына әсерін азайту үшін қолданыстағы әдістерді жақсарту және жаңа технологияларды әзірлеу.

1.3.1 Адсорбция әдісімен микропластиктерді жою

Адсорбция-бұл ластаушы заттардың адсорбент бетінде қалып, органикалық және бейорганикалық ластаушы заттарды тиімді жоюға мүмкіндік беретін процесс. Бұл әдістің қарапайымдылығы мен жоғары тиімділігінің арқасында микропластиктерден тазартудың тиімді және арзан құралы ретінде назар аударылуда. Белсендірілген көмірге ерекше назар аударылады, себебі оның кеуекті құрылымы, жоғары меншікті беті және модификация мүмкіндігі сияқты бірегей физика-химиялық қасиеттері микропластиктерді адсорбциялауға өте тиімді мүмкіндік береді.

Материалдағы атомдар арасындағы өзара әрекеттесу микропластиктерді тарта алатын беттік байланыстардың пайда болуына әкеледі. Электростатикалық өзара әрекеттесулер, сутектік байланыстар және π - π өзара әрекеттесулер бұл процесстің тиімділігін айтарлықтай арттырады. Соңғы жылдары биокөмірді микропластиктерге адсорбент ретінде қолдануға бағытталған зерттеулер ерекше

назар аударды.

Ван және оның әріптестері диаметрі 10 мкм полистирол микро түйіршіктерін тазарту үшін жүгері сабанынан және қатты ағаштан алынған биокөмірді қолданған эксперимент жүргізді. Тәжірибе негізінде құмды сүзгі жүйесіндегі белсендірілген көмір арқылы микропластиктерді тазарту тиімділігі 95% - дан жоғары екенін көрсетті, бұл дәстүрлі құмды сүзу тиімділігінен (60-80%) айтарлықтай жоғары. Бұл әдіс ағынды суларды микропластиктерден тазартуды жақсартудың үлкен мүмкіндігін көрсетті.

Адсорбенттердің өнімділігін жақсарту үшін темір нанобөлшектерін қолдана отырып, биокөмірдің модификациясы жасалды, бұл оның магниттік және беттік қасиеттерін арттырды. Сингх және оның әріптестерінің [63] зерттеулері темірмен модификацияланған биокөмірдің микропластиктерді тазартуда өңделмеген биокөмірден асып түскенін көрсетті, бұл шамамен 100% тиімділікті көрсетті. Орта рН-ның адсорбенттің адсорбция қабілетіне әсері минималды болды, бұл әдісті әртүрлі жағдайлар үшін әмбебап етеді.

Тағы бір сәтті әдіс-қарағай қабығын 475 °C температурада пиролиздеу арқылы алынған белсендірілген биокөмірді пайдалану, сонымен бірге кеуектілікті арттыру үшін 800 °C температурада бумен белсендіреді. Бұл әдіс полиэтилен (ПЭ) және жүн мата талшықтары сияқты ірі микропластикалық бөлшектерді ұстауда жоғары тиімділікті көрсетті. Алайда, кішігірім бөлшектер үшін (мысалы, ПЭ микро түйіршіктері) тиімділік аз байқалды.

Магний мен мырыш модификациясы бар магнитті көмірді (Mg/Zn-MBC) қолданатын жаңа тәсіл микропластиктерден тазартудың жоғары тиімділігін көрсетті. Зерттеулерде полистирол микросфераларын су ерітінділерден тазарту тиімділігі 98,75% (Mg-MBC), 99,46% (Zn-MBC) және 94,80% (MBC) болғандығы көрсетілген. Бұл нәтижелер модификацияланған көміртекті материалдарды қолдану арқылы адсорбцияның жоғары тиімділігін көрсетеді [64,65].

Микро - және микропластикалық нанобөлшектер мен көміртекті адсорбенттердің өзара әрекеттесуі күрделі және адсорбент бетінің химиясы, судың иондық құрамы және микропластиктердің сипаттамалары сияқты әртүрлі факторларға байланысты. Адсорбцияға гидрофобты өзара әрекеттесулер, сутегі байланыстары, Ван-дер-ваальс күштері, электростатикалық тартылыс және π - π өзара әрекеттесу кіреді, бұл микропластиктерді жоюдың жоғары тиімділігін тудырады. Бұл әдістер адсорбент түріне және микропластикалық бөлшектердің сипаттамаларына байланысты айтарлықтай өзгеруі мүмкін.

Осылайша, биокөмір мен модификацияланған көміртекті материалдарды қоса алғанда, әртүрлі материалдарды қолданатын адсорбция әдісі микропластиктерді қоршаған ортадан шығарудың перспективалы және тиімді әдісі болып табылады.



Сурет 4 - МП/НП адсорбциялау әдісінің негізгі механизмдері

Физикалық адсорбциядан айырмашылығы, ол электростатикалық өзара әрекеттесулер мен кеуектерді толтыруды қамтиды, хемосорбция судағы микро- және нанобөлшектерді жоюда негізгі рөл атқарады. Кейбір жағдайларда суда бір уақытта бірнеше факторлар әсер етуі мүмкін, мысалы, электростатикалық күштер және сыртқы комплекс түзілуі, олар байланыс орталықтары мен коваленттік байланыстардың пайда болуына әсер етеді.

Физикалық адсорбция-бұл әлсіз процесс, онда микро- және нанобөлшектер көміртекті адсорбенттердің кеуектеріне еніп, күшті физикалық байланыс түзбестен бетіне жабысады. Бұл механизмде көміртекті адсорбенттердің беткі ауданы мен кеуектілігі маңызды факторлар болып табылады [66-68]. Микрокеуектердің көбеюі беткі қабаттың ұлғаюына ықпал етеді, бұл физикалық адсорбция процесін жақсартады. Мезокеуектердің көп мөлшері өз кезегінде адсорбция кинетикасын жеделдету арқылы ластаушы заттардың жақсы диффузиясына ықпал етеді.

Көміртекті адсорбенттердің құрылымы физикалық адсорбция процесінде шешуші рөл атқарады және қолданылатын шикізат пен синтез әдісі сияқты факторларға байланысты болады. Мысалы, БК немесе биокөмір үшін карбонизация немесе пиролиз температурасы, графеноксид және көміртекті нанотүтікшелер үшін графиттеу процесі олардың қасиеттеріне әсер етеді. Сыртқы беттің гетерогенділігі мен полярлығы, сондай-ақ көміртегімен байланысты металл топтары физикалық адсорбцияға ықпал етеді. Бұл элементтер микро- және нанобөлшектердің адсорбент бетіне электростатикалық тартылыс және иондық - дипольдік өзара әрекеттесу сияқты күштер арқылы тасымалдануын қамтамасыз етеді. Физикалық адсорбцияның кең таралуына қарамастан, бұл әдіс микро- және нанобөлшектердің барлық түрлері үшін әрқашан әмбебап бола бермейді.

Кесте 4 - Микро- және нанобөлшектерді адсорбциялауға арналған көміртегі негізіндегі адсорбенттер

Микропластиктер	Көміртекті адсорбенттер	Механизмдері	Сілтеме
НП-нанопластик; ПС-полистирол;	Түйіршіктелген БК	Электростатикалық тарту; Диффузия кеуектілік	[69]
Полистирол микропластиктері	3D RGO — үш өлшемді төмендетілген графен оксиді	π - π өзара әрекеттесу	[70]
НП — нанопластик; ПС — полистирол;	Биокөмір	Электростатикалық қасиеттері	[71]
НП — нанопластик; ПС — полистирол;	Cu–Ni көміртекті материалдар	Электростатикалық қасиеттері	[72]
Полистирол микропластиктері	Zn — MBC-модификацияланған Zn магниттік биокөмір	π - π өзара әрекеттесу, сутегі байланыстары, кооперативті әсер	[73]
Полистирол микропластиктері	Mg/Zn-MBC — модификацияланған Mg/Zn магниттік биокөмір;	Электростатикалық өзара әрекеттесу және химиялық байланыс	[74]
Полиэтилен микрогариітері	Белсендірілген биокөмір қарағай мен шырша қабығынан	Физикалық адсорбция	[71]
НП — нанопластик; ПС — полистирол;	Темірмен модификацияланған күл	Электростатикалық тартылыс, комплекс түзілу, π - π өзара әрекеттесу	[75]
Полиэтилен, ПЭТ-полиэтилентерефталат ПА — полиамид;	Магниттік УНТ (ультрадисперсті нанобөлшектер)-	Гидрофобты өзара әрекеттесу, электростатикалық тартылыс, сутектік байланыстар, π - π өзара әрекеттесу, комплекс түзілуі	[76]
НП — нанопластик; ПС — полистирол;	Жүгері шикізаты және тотыққан биокөмір	Гидрофобты өзара әрекеттесу және сутегі байланысы	[77]

Гидрофобтық сипатына байланысты микро- және нанобөлшектер судағы көміртекті адсорбенттерге негізінен гидрофобтық өзара әрекеттесу арқылы жабысады. Гидрофобдық молекулалар полярлы емес болғандықтан, бұл өзара әрекеттесуі полярлы ортадағы су молекуларының агрегациясы мен ығысуына әсер етеді. Адсорбат молекулаларының адсорбент бетіне жабысу процесі күшті иондық, сутектік немесе коваленттік байланыстармен емес, Ван-дер-Ваальс күштері [78,79] сияқты әлсіз өзара әрекеттесулер арқылы жүреді. Микро- және нанобөлшектердің айтарлықтай бөлігі гидрофобты қасиетке ие. Сол сияқты, жоғары температурада алынған көміртекті адсорбенттер де гидрофобты қасиеттерге ие, бұл оларға микро- және нанобөлшектермен күшті гидрофобты өзара әрекеттесуге мүмкіндік береді. Мысалы, көміртекті нанотүтікшелер

микробөлшектердің гидрофобтылығына байланысты гидрофобты немесе π – π өзара әрекеттесу арқылы микробөлшектермен байланыса алады. Магниттік нанобөлшектермен бірге олар магнитті көміртекті нанотүтікшелерді (МКНТ) құрайды, бұл микробөлшектерді алып тастағаннан кейін оларды оңай бөлуге мүмкіндік береді. М-CNT полиэтилен (ПЭ), полиэтилентерефталат (ПЭТ) және полиамид (ПА) сияқты микропластиктерді жоюда жоғары тиімділікті көрсетті. Бұл адсорбенттер барлық микропластиктердің 5 г/л концентрациясында 5 сағат ішінде толық жойылуын қамтамасыз етеді. Бұл жағдайда ПЭ, ПЭТ және ПА максималды адсорбциялануы сәйкесінше 1650, 1400 және 1100 мг/г құрайды. Бір қызығы, m-CNT көмегімен адсорбция процесі оттегі, фосфат және аммиак сияқты химиялық заттар жағдайында да тиімді болып қала береді. М-CNT сонымен қатар магниттік және адсорбциялық қасиеттерін бастапқы қасиеттеріне жақын сақтай отырып, термиялық регенерация қабілетін көрсетеді. Қайта пайдаланудың төрт циклынан кейін тиімділік шамамен 80% [80] деңгейінде сақталады.

Адсорбция процесінде ПЭ мен ПЭТ негізінен гидрофобты күштер арқылы әрекеттеседі, ал π – π –өзара әрекеттесу ПА және ПЭТ адсорбциясында үлкен маңызға ие. Бұл микропластиктердің әртүрлі түрлерін қоршаған ортадан шығарудағы m-CNT әмбебаптығы мен тиімділігін көрсетеді, олардың микропластиктердің ластануын шешудегі әлеуетін көрсетеді[81].

МП адсорбциялық қасиеттері

Адсорбцияның кинетикалық модельдері микро- және нанобөлшектерді адсорбенттермен тазартудың тиімділігін анықтауда шешуші рөл атқарады, себебі олар осы процесске қатысатын механизмдерді нақтылауға көмектеседі [82,83]. Адсорбция кинетикасы әдетте төрт кезеңнен тұрады [84]:

1. Жаппай тасымалдау-бұл жылдам процесс.
2. Пленкадағы диффузия-бұл баяу процесс.
3. Бөлшектердің ішіндегі диффузия одан да баяу қадам болып табылады.
4. Адсорбциялық байланыстыру-жылдам процесс.

Көміртекті адсорбенттердегі микро- және нанобөлшектердің адсорбциясын зерттеу үшін көбінесе жалған бірінші ретті кинетикалық модельдер қолданылады [85], жалған екінші ретті [86], ішкі диффузия және пленка диффузиясы [87].

Адсорбция процесін талдау үшін псевдо-бірінші және псевдо-екінші ретті модельдер қолданылады, ал сұйық пленка ішіндегі диффузия және диффузия модельдері осы процестің шектеу сатыларын анықтауға көмектеседі. Адсорбция механизмінің күрделілігін псевдо-бірінші және псевдо-екінші ретті модельдермен сипаттау мүмкін болмаған кезде, олар бөлшектер мен сұйық пленкадағы диффузиялық модельдер арқылы одан әрі нақтыланады, бұл адсорбция динамикасы туралы толық түсінік береді.

Жетілдірілген зерттеулер бірінші және екінші ретті псевдокинетикалық модельдер адсорбенттердің адсорбциялық қасиеттерін сипаттауда тиімді екенін көрсетеді. Дегенмен, олардың қолданылуы әрбір нақты адсорбенттің қасиеттеріне байланысты. Псевдо-бірінші ретті модель әдетте адсорбент бетінде және беттік өзара әрекеттесу басым материалдарда болатын жылдам адсорбция

процестерін сипаттау үшін қолданылады. Жалған екінші ретті модель адсорбция электрондардың алмасуы немесе тасымалдануы сияқты химиялық адсорбция механизмдерімен анықталатын процестерді жақсы сипаттайды. Бұл модель күрделі химиялық құрылымы бар адсорбенттерге және адсорбцияның ұзақ кезеңдерін қамтитын процестерге жарамды. Адсорбенттің бетінің ауданы, кеуек мөлшері және химиялық құрылымы сияқты маңызды сипаттамалары ең қолайлы кинетикалық модельді таңдауда шешуші фактор болып табылады.

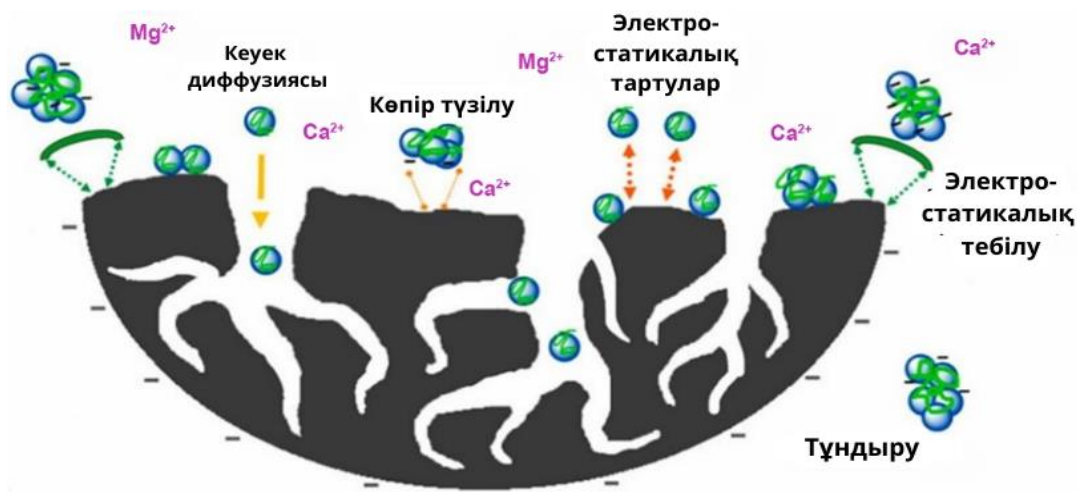
Адсорбция арқылы суды микро- және нанобөлшектерден тазартқанда, адсорбенттің тиімділігі, сондай-ақ судың химиялық қасиеттері жақсарады. Бұрын адсорбент құрылымының оның тиімділігіне қалай әсер ететініне назар аударылғанымен, біз қазір микро- және нанобөлшектердің адсорбция процесіне әсер ететін факторларға жүгінеміз. Бұл факторларға рН деңгейі, еріген органикалық заттар, металл иондары және аниондар жатады.

Судың рН мәні адсорбенттер сияқты беттік зарядтарға, сондай - ақ олардың адсорбция процесінде шешуші рөл атқаратын микро- және нанобөлшектерге әсер етеді. Бұл фактор негізінен микро- және нанобөлшектер мен көміртекті адсорбенттер арасындағы электростатикалық өзара әрекеттесуді анықтайды және пластикалық бөлшектердің бір - бірімен топтасуына әсер етеді. Зерттеулер микро- және нанобөлшектердің адсорбция процесі рН - қа тәуелді екенін және адсорбция кезінде электростатикалық тартылыс күшін арттыру үшін әдетте 4-тен 8-ге дейін қышқыл ортадан сәл сілті ортаға дейін рН деңгейін көтереді. Дегенмен, сыртқы комплекс түзілу сияқты адсорбция механизмдері басым болған жағдайларда рН-тың адсорбция тиімділігіне әсері салыстырмалы түрде аз болуы мүмкін екенін атап өткен жөн.

Металл иондары. Су айдындарында металл иондары жиі кездеседі, әсіресе K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} және Al^{3+} . K^+/Na^+ иондарының МП/НП адсорбциясына әсері бар есептелегенді [88]. Көп валентті катиондардың, соның ішінде $+2$ және $+3$ зарядты иондардың, МП/НП жоюға әсері зерттеуге байланысты өзгеретіні анықталған. Осы байқалған салдардың бірі-жоғары валенттілік катиондары микро- және нанобөлшектердің адсорбциясын төмендетуі мүмкін. Адсорбция тиімділігінің мұндай төмендеуі айтарлықтай нәтижеге әкеледі катиондардың адсорбенттерге жақындығы, бұл микро- және нанобөлшектердің адсорбциясымен бәсекелеседі және олардың беттік адсорбентпен байланысуын сенімді түрде қамтамасыз етеді [89, 90].

Сонымен қатар, Mg^{2+} , Ca^{2+} және Fe^{3+} сияқты кейбір металл иондары электростатикалық тартылу күш арқылы микро- және нанобөлшектердің агрегациясын жақсарта алады. Бұл агрегация процесі микро- және нанобөлшектердің көміртекті адсорбенттердің кеуекті құрылымына диффузиясын тежеп, адсорбция тиімділігін шектеуге мүмкіндік береді. Дегенмен, Ca^{2+} және Mg^{2+} сияқты иондар адсорбция тиімділігін арттыра алатынын ескеру маңызды.

Олар көпір әсерін есепке алу үшін адсорбенттерде жаңа адсорбция орталықтарын құра алады, осылайша МП/НП жою тиімділігін арттырады (4-сурет)[91].



Сурет 5 - Mg^{2+} және Ca^{2+} иондары бар БК-дегі ПС нанобөлшектерінің адсорбциясының потенциалды механизмдері [92]

Аниондар. Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} және PO_4^{3-} сияқты аниондар микро- және нанобөлшектердің адсорбция процесіне әсер етеді. Бұл аниондар көбінесе адсорбенттермен байланысуға бейімділігіне байланысты адсорбенттің микро- және нанобөлшектермен әрекеттесуіне әкеледі. Атап айтқанда, микро- және нанобөлшектерін кетіру үшін $Cu-Ni$ /көміртекті материалдарды пайдаланған кезде тиімділік айтарлықтай төмендейді. Бұл әсерге HCO_3^- 3-гидролизі қол жеткізеді, нәтижесінде ерітіндінің рН жоғарылататын OH^- иондары пайда болады. рН жоғарылауы адсорбция динамикасына әсер ететін МП/НП және $Cu-Ni$ көміртегі арасындағы электростатикалық әсердің жоғарылауына әкеледі. Өртүрлі аниондар мен адсорбция процестері арасындағы бұл байланыс Гани және басқалар жүргізген зерттеулерде де көрінеді. [93]. Екінші жағынан, полистирол нанобөлшектерінің адсорбциясындағы $Zn-BMC$ тиімділігі аниондардың болуына теріс әсер етеді, олардың әсері келесі ретпен көрінеді: $NO_3^- < SO_4^{2-} < Cl^- < HCO_3^- < H_2PO_4^-$. $H_2PO_4^-$ иондарының ерекше күшті әсері олардың жоғары заряд жарықтығына байланысты, бұл адсорбент бетінде бәсекеге қабілетті адсорбцияға әкеледі. Бұл адсорбция процесінің күрделілігін көрсетеді. Аниондардың концентрациясы, микро- және нанобөлшектердің беттік сипаттамалары және сыртқы адсорбенттердің бірегей қасиеттері сияқты айнымалылар әртүрлі зерттеулердің нәтижелеріне әсер етеді. Бұл сәйкессіздіктер әр нақты жағдайда адсорбенттің қасиетіне әсер ететін қоршаған орта факторлары мен сыртқы материалдарды жан-жақты түсінуге баса назар аударады [94]. МП/НП-мен өзара әрекеттесуі МП/НП адсорбенттерге қалай жабысатынына әсер етуі мүмкін, өйткені бұл екі МП/НП және көміртекті адсорбенттердің беттік сипаттамаларын өзгертеді. Мысалы, [95] зерттеу гумин қышқылы ПС нанобөлшектерінің адсорбциясына айтарлықтай кедергі келтіруі мүмкін екенін көрсетті, бұл оларды жою тиімділігінің айтарлықтай төмендеуіне әкеледі (55-75%). Адсорбцияның бұл төмендеуі қапталған және тұрақтандырылған нанобөлшектермен және $BC-750$ сияқты адсорбенттермен байланысты, нәтижесінде күшті электростатикалық әсері пайда болады, сондықтан адсорбция процесінің тиімділігі төмендейді. Дегенмен, тіпті электростатикалық ортада

және денеде 10 мг/л дейін арық болса да, нанобөлшектердің сорбциясы әлі де болуы мүмкін екенін ескеру маңызды [96,97].

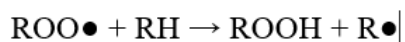
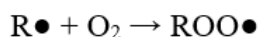
1.4.1 Химиялық деградация әдістері

Өнеркәсіпте қаптамаларды орау үшін қолданылатын негізгі пластикалық полимерлер (мысалы, ПЭ, ПП, ПЭТ, ПС және ПВХ) биологиялық ыдырамайтын полимерлер, сондықтан олар қоршаған ортада ұзақ уақыт сақталады. Олар қоршаған орта факторларының әсерінен ыдырауы мүмкін болса да, ыдырау процесінің жылдамдығы өте төмен [98]. Пластмасса полимерлерінің ыдырауы алғаш рет мұхит және ірі су айдындары сияқты теңіз ортасында химиялық ыдырау арқылы байқалды және бұл процесс барысында полимерлердің қасиеттері өзгерді [99]. Пластмассаны ыдыратудың заманауи әдістерін төрт негізгі түрге бөлуге болады: күн сәулесінен туындаған фотодegradация реакциялары, термиялық тотығу, термиялық реакциялар, полимерлердің гидролизі және микробты биодegradация [100]. Ыдырау әдістерінің көпшілігі тотығуға негізделген, өйткені тотығу түрлері оның молекулалық массасын азайту үшін полимер тізбегімен әрекеттесіп, минералдану деп аталатын молекулаларды шығарады. Жарық әсерінен деградация кеңінен зерттелді, онда фото тотығу процесі полимер тізбегіне оттегін қосатын, сондықтан полимердің орташа молекулалық салмағын төмендететін негізгі реакция болып табылады. Жарықтан туындаған тотығу деградациясы теңіз ортасында өте тиімді, онда пластикалық полимерлер күннің ультракүлгін сәулелеріне тікелей ұшырайды [101]. François-heude ультракүлгін сәулеленуден туындаған бос радикалды реакция сутекті полимерден ажырату арқылы пластикті бұзады. Бос радикалдарға оңай диссоциацияланатын пероксидтердің көп болуына байланысты реакция автокаталитикалық болып саналады (5-сурет). Сонымен қатар, тізбекті бұзу процесі полимердің молекулалық салмағының жоғалуына әкелуі мүмкін, бұл негізінен жартылай кристалды пластикалық полимерлердің аморфты аймақтарында болады.

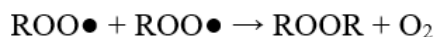
1. Инициация



1. Дамуы

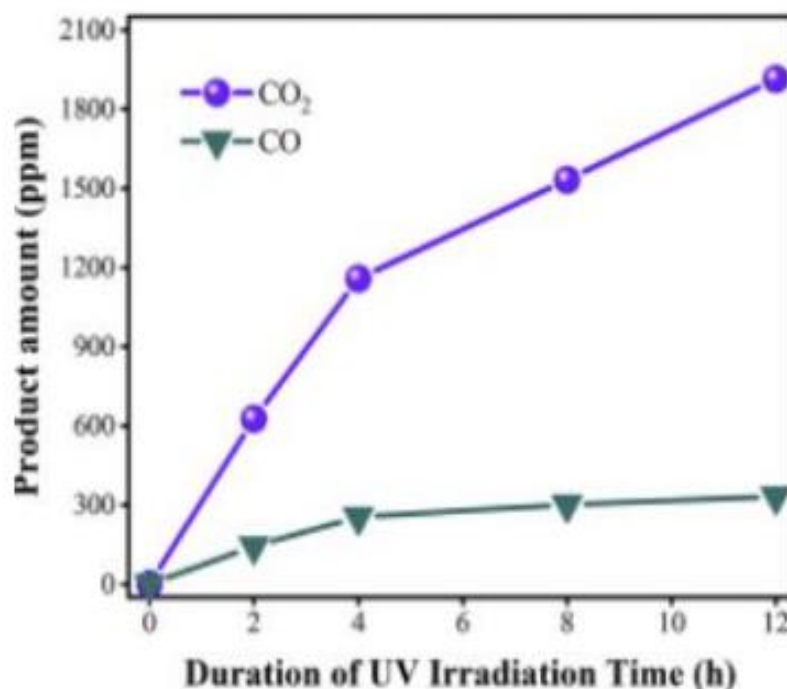


1. Токтауы



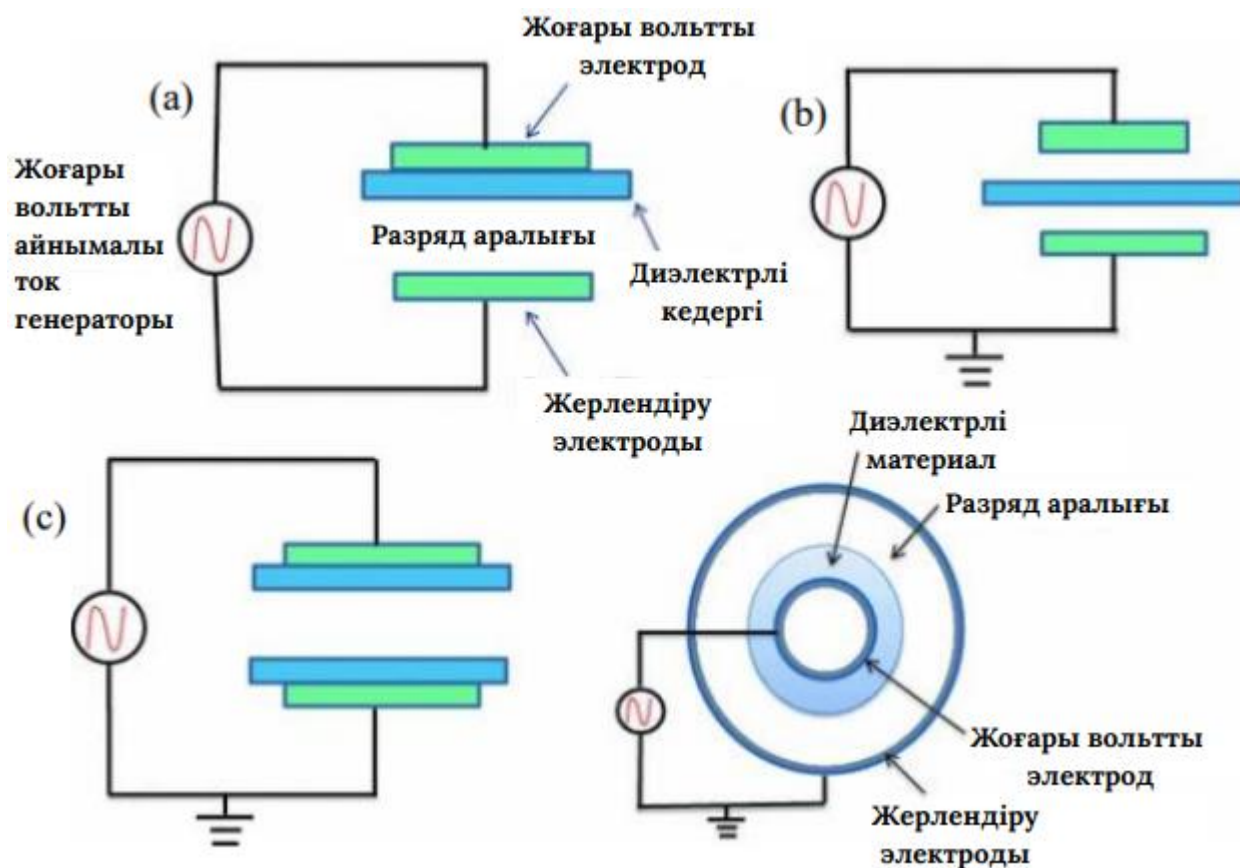
Сурет 6 - Полипропиленнің (PP) фототермиялық тотығуының жалпы кинетикалық моделі [100, б. 65]

Жетілдірілген тотығу процесі ретінде фотокатализ микро ластаушы заттарды ыдырату үшін кеңінен қолданылды. Наби және басқалар [102] ультракүлгін сәулеленудің әсерінен ПС және ПЭ microsфераларының деградациясын күшейту үшін титан диоксиді нанобөлшектерінің пленкасын (TiO_2) пайдаланды. Олар 12 сағаттық әсерден кейін 400 нм ПС microsфераларының 98,4% минералдануын байқады, бірақ ПЭ microsфералары 36 сағаттық әсерден кейін фотодegradацияның жоғары жылдамдығын көрсетті. Гидроксил радикалдары сияқты оттегі және реактивті тотығу түрлері (РТТ) микропластиктердің фотодegradация процесінде маңызды рөл атқарады. Тотығу радикалдары пластикке шабуыл жасауға бейім, бұл оның минералдануына әкеледі [103]. Фотодegradация реакциясының соңғы өнімдерінің бірі-полимер тізбегінің тотығу процесі нәтижесінде пайда болатын көмірқышқыл газы (CO_2) [104] 6-суретте көрсетілгендей, ультракүлгін сәулеленудің әсерінен титан диоксиді нанобөлшектерінің (TiO_2) пленкасындағы ПС microsфераларының деградациясы кезінде CO_2 концентрациясының тұрақты жоғарылауын байқады.



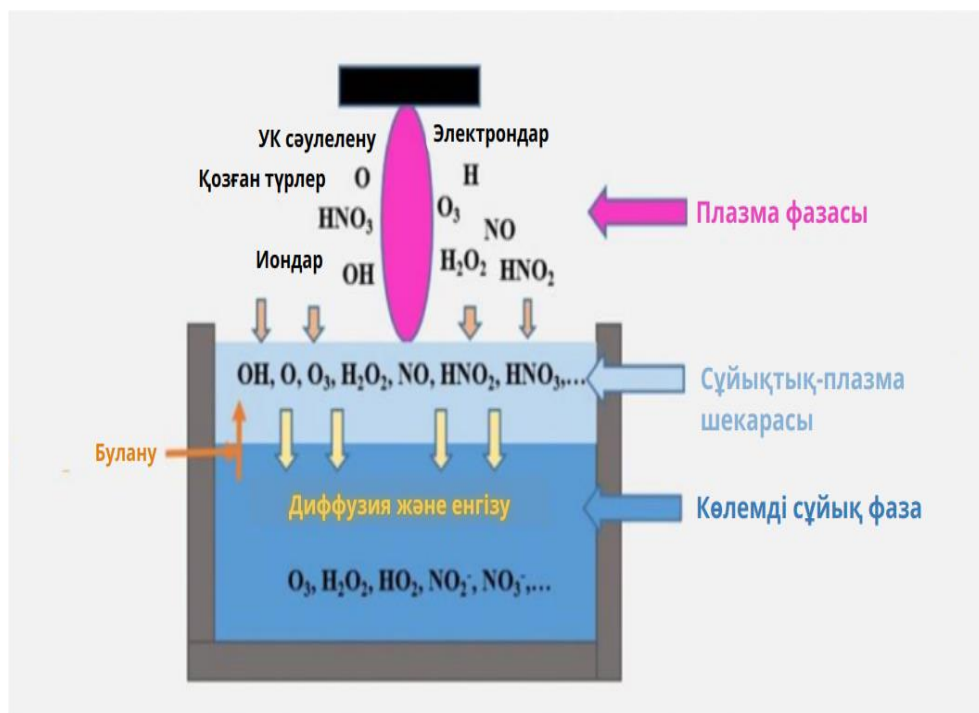
Сурет 7 - ПС microsфераларының фотодegradациясы кезінде CO_2 және көміртегі оксиді (CO) концентрациясының жоғарылауы

Электро тотығу - жоғары реактивті тотығу түрлерін алу үшін электродтарды қолданатын әдіс, бұл органикалық және бейорганикалық ластаушы заттардың ыдырауына перспективалы тәсіл болып табылады. Электро тотығу экологиялық таза процесс болып саналады, себебі улы жанама өнімдер өндірілмейді, ал соңғы өнімдер негізінен CO_2 және су болып табылады. Kiendrebego [104, б. 3282] микропластиктерді суда электрооксидтеу арқылы өңдеді, ол микропластиктерді кішірек бөлшектерге бөлудің орнына тікелей газ тәрізді өнімдерге ыдыратты.



Сурет 9 - Диэлектрлік кедергілердің (а) жоғарғы, (b) ортасында және (с) разряд кеңістігінің төменгі және жоғарғы жағында орналасуына негізделген әдеттегі ДТР конфигурациялары

Разряд аралығы белгілі бір газбен толтырылған кезде зарядталған бөлшектер, энергетикалық иондар, ультракүлгін сәулелер және жоғары реактивті түрлер пайда болуы мүмкін және олардың концентрациясы разряд жүйесіне, қолданылатын кернеуге, толтырылған (жұмыс) газға, өңдеу уақытына және салыстырмалы ылғалдылыққа байланысты [113-115]. Жоғары реактивті түрлердің ішінде оттегінің белсенді түрлері (ROS) және азоттың белсенді түрлері (RNS) көптеген қосымшалар үшін маңызды, өйткені олар физикалық-химиялық реакцияларды тудыруы және қатысуы мүмкін белсенді биологиялық агенттер ретінде қарастырылады. Мысалы, ауаны жұмыс газы ретінде пайдаланған кезде оттегі мен азоттың ең көп таралған реактивті түрлері озон (O_3), сутегі асқын тотығы (H_2O_2), жалғыз оттегі ($1O_2$), атомдық оттегі (O) және күшті тотықтырғыштар болып табылатын NO_x түрлері [116,117]. Сонымен қатар, САП сұйықтықпен жанасқанда, сұйық фазада реактивті түрлер мен су молекулаларының өзара әрекеттесуі арқылы көбірек түрлер пайда болуы мүмкін, (a) (b) (c) 28, соның ішінде протон (H^+), O_3 , H_2O_2 , нитрит және нитрат сияқты ұзақ өмір сүретін түрлер және қысқа өмір сүретін түрлер, мысалы, гидроксил түрлері және $1O_2$ [118]. 2.8-суретте газ фазасында, плазма-сұйықтық интерфейсында және сұйық фазада САП тудыратын реактивті түрлердің әртүрлі түрлері көрсетілген.



Сурет 10 - САП (суық атмосфералық плазма) арқылы түзілетін белсенді реакцияға бейім заттарды газ фазасында, плазма-сұйықтық интерфейсында және сұйық фазада таралуы [119]

1.4.2 Суық плазманы қолдану

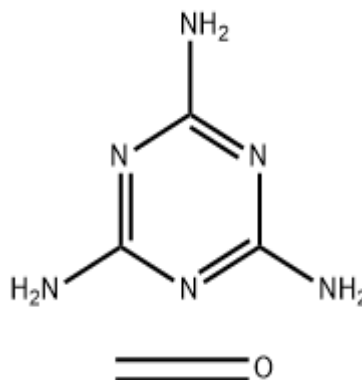
Полимер өнеркәсібінде САП материалды ою процесі арқылы материал беттерін өзгерту және функционалдау үшін пайдаланылады, онда материал плазмамен қоздырылған бөлшектер мен полимер беті арасындағы соқтығысу арқылы жойылады, бұл бетінің кедір-бұдырының жоғарылауымен бет морфологиясының өзгеруіне әкеледі [119, б. 13]. САП өңдеу сонымен қатар полимер беттерінің ылғалдылығын арттыруы мүмкін, өйткені белсенді оттегі мен азот бөлшектері C=C байланыстарын C-O және C-OH байланыстарына дейін бұзады [120-124]. Медицина саласында САП зарарсыздандыру, жараларды емдеу, хирургиялық және ішкі ауруларды емдеу үшін қолданылған [125]. Азық-түлікпен байланысты салаларда САП дезактивацияның, ферменттердің инактивациясының және токсиндердің деградациясының перспективалы әсерін көрсетті [126]. Суды тазарту үшін САП қолдану пестицидтердің деградациясын, дезактивацияны және бояғыштардың деградациясын қамтиды. САП микроластаушы заттарды ыдырату үшін, атап айтқанда биологиялық ыдырамайтын органикалық заттарды ыдырату үшін пайдаланылды [127,128] дегенмен, әдістің микропластиктерді өңдеуге әсері әлі белгісіз.

2 МАТЕРИАЛДАР МЕН ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ

2.1 Материалдар

2.1.1 Микропластиктер

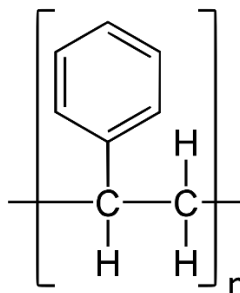
Меламин шайыры



Меламин өнеркәсіптік және тұрмыстық өнімдерде, соның ішінде бояуларда, жабындыларда, төсек-орындарда, сондай-ақ бетон мен автомобиль бөлшектерінде пластификатор ретінде кеңінен қолданылады. Ол негізінен ламинаттар, пластмассалар, желімдер мен қорғаныш жабындысын жасау үшін қажет меламин-формальдегид шайырларын өндіруде, сонымен қатар ауыл шаруашылығында және хош иістендіргіштерді инкапсуляциялауда қолданылады [129]. Еуропалық химиялық агенттік сапалық бағалау комитеті (RAC) меламинді адамның потенциалды канцерогені ретінде жіктеуді ұсынды. 2, H351 таңбасымен және ұзақ уақыт әсер еткенде органдарға, әсіресе зәр шығару жолдарына зиянды зат ретінде көрсетті (STOT re 2, H373) [130]. Сонымен қатар, меламин микропластиктері жер асты суларын ластаушы көздердің бірі, алайда, бірақ оның ауыз суда болуы және зиянды көрсеткіштері әлі толық зерттелмеген.

Осы зерттеуде қолданылатын меламин шайырының үлгісі, 10% су суспензиясы Sigma-Aldrich Co компаниясынан сатып алынды. Ltd., Германия. Меламин шайырына негізделген бөлшектердің мөлшері мен микробөлшектердің тығыздығы сәйкесінше 2 мкм (std dev <0,1 мкм, coeff var <3%) және 1,51 г/см³ құрайды. Тәжірибе үшін тазартылған су судағы меламин шайырының 2 ppm ерітіндісі тікелей суспензиядан дайындалды.

Полистирол



Осы зерттеуде қолданылған полистирол негізіндегі микробөлшектердің үлгісі, 10% су суспензиясы, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Германиядан сатып алынды. Полистирол негізіндегі бөлшектердің мөлшері мен микробөлшектердің тығыздығы сәйкесінше 20 С температурада 1 мкм және 10 мкм және тығыздығы 1,05 г/см³ құрайды. Тәжірибе үшін тазартылған судағы полистирол негізіндегі микробөлшектердің ерітіндісі тікелей суспензиядан дайындалды.

Полистирол-термопластикалық полимер, ол әр түрлі салаларда, соның ішінде қаптамаларда, құрылыста және электроникада кеңінен қолданылады. Бұл зерттеуде ұсақ дисперсті полистиролды қолдану оның әртүрлі ортадағы мінез-құлқын және экожүйелерге әсерін, әсіресе су ресурстарының ластануы жағдайында зерттеуге мүмкіндік береді.

2.1.2 Суық плазма құрылғысы

Зерттеу жұмыстары зертханалық стандартты емес суық плазма құрылғысы көмегімен жүргізілді (сурет 10) Satbayev University және қоршаған орта геохимиясы институтының (Environmental Geochemistry институты (IEG, Kyiv, Ukraine) ғалымдарымен бірлесіп микропластиктердің ыдырауындағы суық плазманың әсерін зерттеу мен бағалау үшін әзірленген. Бұл қондырғы суды микропластиктерден тазартудың инновациялық технологиясы болып табылады. Жүйе жұмыс істеп тұрған кезде су айналым сорғысы бойымен реактор арқылы айналады, бұл микропластиктің плазмамен жанасуын қамтамасыз етеді және оның ыдырауына ықпал етеді.



Сурет 11 - Суық плазма зертханасының қондырғысы

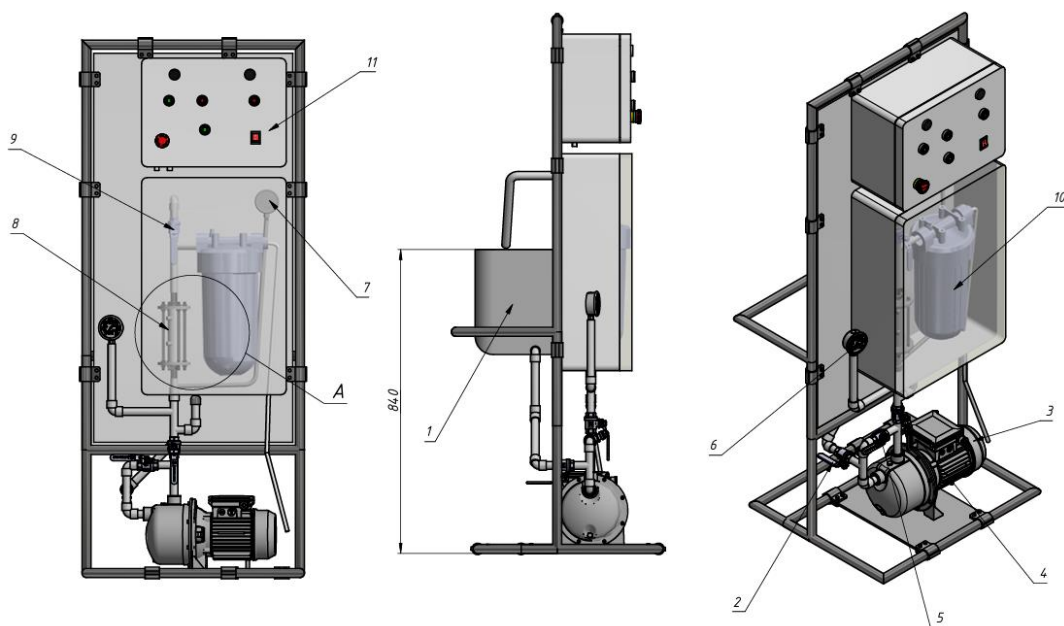
Қондырғы улы қоспаларды, тұрақты органикалық ластағыштарды, ауыр металдар мен суспензияларды жоюға, сондай-ақ ГСанПиН 2.2.4-171-10 талаптарына сәйкес келетін нормативтік көрсеткіштерге қол жеткізу мақсатында суды зарарсыздандыруға арналған ауыз су деңгейіне дейін тазартуға арналған [131].

Суық плазманы орнатудың негізгі принципі реактор ішінде пайда болатын екі фазалы газ-сұйық ортада плазмалық разрядты құру болып табылады. Бұл ортада плазмалық разряд бос радикалдар, иондар және қозған атомдар сияқты жоғары энергиялы бөлшектерді шығарады. Бұл бөлшектер жоғары реактивтілікке ие, органикалық және бейорганикалық ластаушы заттармен тиімді әрекеттесіп, оларды аз уытты компоненттерге дейін ыдыратады. Бұл процесс микропластика, органикалық ластаушы заттар және ауыр металдар сияқты күрделі молекулалық құрылымдарды бұзуда жоғары тиімділікпен сипатталады, бұл суық плазма технологиясын суды тазартуға мүмкіндік береді.

Дәстүрлі әдістерден айырмашылығы, суық плазма бөлме температурасында және атмосфералық қысымда жұмыс істейді, бұл материалдың термиялық зақымдануын болдырмайды және процестің энергия тиімділігін сақтайды. Ластаушы заттардағы көміртекті байланыстарды үзіп, тиімді жою қабілетінің арқасында бұл технология су мен ағынды суларды тазартудың маңызды құралына айналууда [132].

Суық плазма құрылғысының жұмыс жасау принципі

11-суретте жүйенің негізгі компоненттерін бейнелейтін үш өлшемді моделі мен суық плазманы орнату схемасы көрсетілген. Бірінші суды тазарту процесі үшін 50 литрлік резервуар (1) суды дайындаудан басталады, оған микропластиктердің алдын-ала белгіленген концентрациясы бар кем дегенде 4 литр су құйылады. Резервуарды толтырғаннан кейін жүйе бойынша судың айналымын қамтамасыз ететін қрандар (2, 4, 9) ашылады.



Сурет 12 - Суық плазма қондырғысының 3D сызбасы

Құрамында микропластик бар су суық плазма реакторына (8) минутына 10 литр ағынды сақтайтын сорғы (3) арқылы беріледі. Реакторда су 30 кВт кернеуде және 100 А разряд тогында пайда болатын плазмалық разрядқа ұшырайды. Реактордың ішінде екі фазалы газ-сұйықтық ортасы пайда болады, онда белсенді бөлшектер (мысалы, О, ОН, О₃ және Н₂О₂ радикалдары) ластаушы заттармен әрекеттесіп, олардың молекулалық байланыстарын бұзады.

Жүйедегі жұмыс қысымы манометрдің көмегімен 3 атмосфера деңгейінде сақталады (6). Қысымды реттеу кран арқылы да жүзеге асырылады (5): ашық күйде ол сорғыдан кейінгі және реакторға дейінгі қысымды төмендетеді, ал жабық күйде қысым реактордың жұмыс істеуі үшін оңтайлы жағдайларды қамтамасыз ете отырып, 3 атм деңгейінде қалады. Реактордағы вакуум вакуумметрмен (7) бақыланады және -0,8 бар деңгейінде сақталады, бұл ластаушы заттардың тотығу процестерінің тиімділігін арттыруға көмектеседі.

Реакторда өңделгеннен кейін су резервуарға кран арқылы оралады (9), үздіксіз айналым циклін жасайды. Айналым уақыты эксперименттің мақсаттарына байланысты өзгеруі мүмкін: 1, 2, 5, 10 немесе 20 минут. Суық плазманың әсер ету уақыты аяқталғаннан кейін суды кран арқылы талдау үшін жинауға болады (9).

Тазартудың қосымша кезеңі үшін кранды (9) БК сүзгісі арқылы су ағынын бағыттау арқылы жабуға болады (10). Бұл сүзгі плазмалық өңдеуден кейін суды тазартудың соңғы кезеңін қамтамасыз ете отырып, қалған органикалық ластаушы заттарды тазартады. Осылайша, қондырғы плазмалық тотығу мен механикалық сүзуді біріктіретін органикалық және бейорганикалық ластаушы заттарды тиімді түрде ыдыратады.

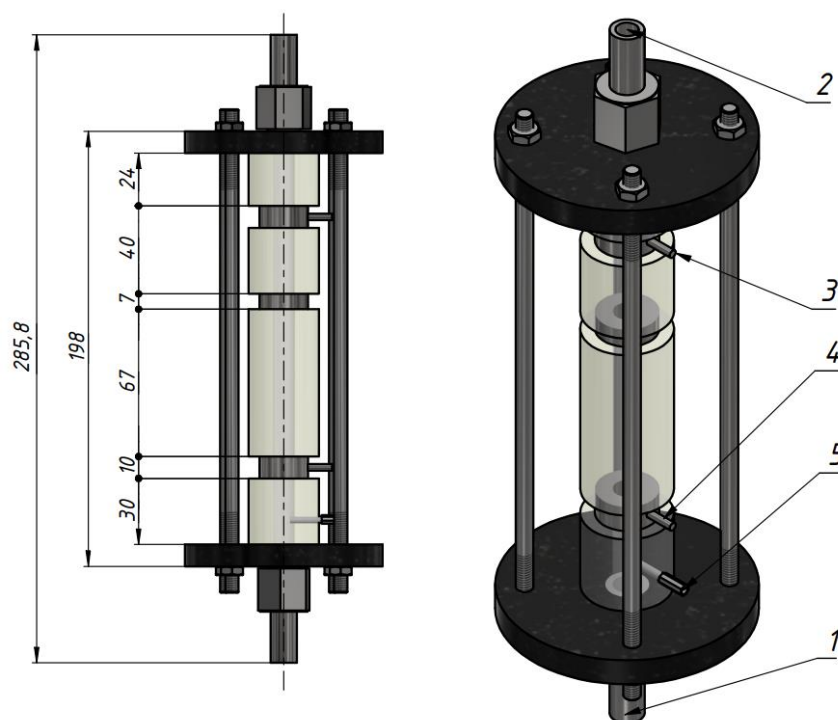
Қондырғыны басқару сорғы мен реакторды қосуға және өшіруге мүмкіндік беретін басқару блогы (11) арқылы жүзеге асырылады. Бұл тазалау процесін бақылауда икемділікті қамтамасыз етеді және эксперимент жағдайларына байланысты жүйенің жұмыс параметрлерін бейімдеуге мүмкіндік береді.

Кесте 5 - Суық плазманы орнатудың негізгі параметрлері

Параметрлер	Кіріс параметрлері	Оптималды параметрлер
Кернеу	10-30 кВт	30 кВт
Разряд тогы	10-100 А	100 А
Әсер ету уақыты	10 мин	7 мин
Энергияны тұтыну	2-5 кв	3 кв
Жұмыс қысымы	4 атм дейін	4 атм дейін
Су қондырғысының көлемдік өнімділігі	10 л/с	6 л/с
Жалпы өлшемдер	600x700x1590 мм	
Салмағы, артық емес, кг	40,2 кг	

Плазмалық күйдің генерация принципі және плазмалық күйді сақтау
12-суретте суық плазма пайда болатын және сақталатын суық плазма

реакторы көрсетілген. Суық плазма реакторында плазманың пайда болу процесі сұйықтық ағынын арнайы кіріс бүріккіші арқылы (1) бүркуден басталады, онда сұйықтық диаметрі бірнеше микрометрден нанометрге дейінгі ұсақ тамшыларға шашырайды. Бұл кезең кейінгі иондану процесінің негізіне айналатын газды-сұйық екі фазалы ортаны құру үшін өте маңызды. Мұндай жүйеде плазма тек газ фазасында ғана емес, сонымен қатар сұйық фазада да түзіледі, бұл белсенді бөлшектердің ластаушы заттармен әрекеттесу тиімділігін арттырады. Сұйықтық пен плазманың белсенді бөлшектері арасындағы байланыс аймағының ұлғаюына байланысты өзара әрекеттесу тиімділігі едәуір артады, бұл органикалық қосылыстар мен микропластиктер сияқты ластаушы заттардың тез ыдырауына ықпал етеді.



Сурет 13 - Суық плазмалық реактор

Бүріккіш сұйықтық жоғары қысымды аймақтан төмен қысымды аймаққа – плазмалық камераға ауысқан кезде булану процесі едәуір жеделдейді. Плазмалық камерадағы оңтайлы қысым 0,8 бар деңгейінде сақталады, оны қосылған вакуумдық өлшеуіш басқарады (5). Буланудың бұл үдеуі реактордағы сұйық тамшылардың біркелкі таралуын қамтамасыз ететін екі фазалы ортаның оңтайлы құрылымын құруға ықпал етеді. Жұмыс режимі плазманың ластаушы заттармен әрекеттесу жағдайларын жақсартады, бұл тотығу және суды тазарту процестерінің тиімділігін арттырады.

Электр разряды плазмалық күйді сақтауда шешуші рөл атқарады. Құрылғы су мен газ молекулаларының иондану процесін инициализациялайтын қуатты электр өрісін жасайтын жоғары вольтты электродтарды (3, 4) пайдаланады. Бұл өріс сынуды тудыруға және плазманы құруға жеткілікті күшті — иондар, радикалдар және қозған атомдар ластаушы заттармен әрекеттесе алатын күй. Жүйедегі кернеу 30 кВт деңгейінде сақталады, ал разряд тогы 100

А-ға жетеді, бұл ортаны иондау және плазманы генерациялау үшін жеткілікті энергияны қамтамасыз етеді. Бұл разряд оттегі радикалдарын ($\bullet\text{O}$), гидроксил радикалдарын ($\bullet\text{OH}$), озонды (O_3), сутегі асқын тотығын (H_2O_2) және қозған оттегі мен азот молекулаларын қоса алғанда, белсенді бөлшектердің кең ауқымын қамтитын плазманы шығарады. Бұл жоғары энергиялы бөлшектер жоғары реактивтілікке ие және органикалық және бейорганикалық ластаушы заттармен белсенді әрекеттесіп, олардың молекулалық құрылымдарын бұзады.

2.1.3 Сорбциялық материалдар

Зерттеуге жүргізу үшін әртүрлі сорбциялық материалдар пайдаланылды: грек жаңғағының қабығынан алынған белсендірілге көмір (ГЖҚ БК) мен кокос қабығына алынған белсендірілген көмір (КҚ БК). Бұл сорбенттерді қолдану микропластиктерді жоюдың тиімділігін жан-жақты бағалауға мүмкіндік берді. БК сипаттамаларын салыстырмалы талдау оларды су тазарту жүйелері мен аралас сүзгілерді әзірлеу үшін қолдану мүмкіндіктері туралы маңызды ақпарат берді.

2.2 Зерттеу әдістері

2.2.1 Трансмиссиялық электронды микроскоп (ТЭМ)

Зерттеу үшін меламин шайыры үлгілерінің микроқұрылымы, оның ішінде бөлшектердің мөлшері, пішіні мен таралуы және суық плазмалық өңдеуден туындаған кез келген құрылымдық өзгерістер трансмиссиялық электронды микроскопиялық талдау арқылы зерттелді. Суық плазмамен өңдеуге дейін де, одан кейін де меламин шайырының үлгілерін ТЭМ талдауы Түркияның Османгази университетінде Hitachi ht7800 крио-ТЭМ көмегімен жүргізілді. Егжей-тегжейлі морфологиялық өзгерістерді жазу үшін бейнелеу 1 мкм-ден 50 нм-ге дейін ұлғайтылды.

2.2.2 Дзета-потенциалы мен бөлшектердің мөлшерін талдау

Malvern Nano Series (Malvern Instruments Limited, Malvern, United Kingdom) лазерлік дифракция арқылы суық плазмамен өңдеуге дейін және одан кейін микропластик бөлшектерінің Дзета потенциалы мен мөлшерінің таралуы зерттелінді. Өлшеу 25°C температурада дзета потенциалын талдау үшін бір реттік бүктелген капиллярлық ұяшықты (DTS1070) және бөлшектердің мөлшерін талдау үшін мөлдір бір реттік калибрлеу кюветін қолдана отырып жүргізілді. Әрбір үлгі үш рет өлшенді және орташа дзета потенциалы мен өлшемі тіркелді.

2.2.3 Массаның төмендеуі

Суық плазмамен өңдеуден кейін үлгі вакуумдық пеште (OV-12, Jeio Tech, Теджон, Оңтүстік Корея) 70°C температурада және 0,060 кПа температурада 5 сағат бойы кептірілді. Кептірілген үлгі электронды таразыларда (VWR-314AC, VWR, Раднор, Пенсильвания, АҚШ) өлшеу алдында 10 минут қыздыру температурасына дейін салқындатылды. WR деп белгіленген микропластиктің массасының төмендеуі 1-теңдеуге сәйкес есептелді:

$$WR(\%) = \frac{w_i - w_t}{w_i} \cdot 100 \quad (1)$$

мұндағы W микропластиканың салмағын білдіреді, ал i және t индекстері сәйкесінше өңдеуге дейінгі және кейінгі күйге сәйкес келеді. бірақ.

2.2.4 Сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ)

Меламин шайырының микробөлшектерінің беткі морфологиясы мен құрылымын зерттеу үшін бөлшектердің пішіні мен топографиясын егжей-тегжейлі талдауға мүмкіндік беретін СЭМ әдісі қолданылды. Суық плазмамен өңдеуге дейінгі және кейінгі үлгілер Hitachi s-4800 (Жапония) микроскопының көмегімен әртүрлі үлкейтулерде (1000х-50000х) зерттелді. Бұл беткі құрылымдағы өзгерістерді егжей-тегжейлі анықтауға және плазмалық өңдеуден туындаған микрокректердің немесе басқа ақаулардың пайда болуын анықтауға мүмкіндік берді.

2.2.5 БЭТ әдісі

Суық плазмамен өңдеуге дейін және одан кейін микробөлшектердің меншікті бетін өлшеу үшін БЭТ (Брунауэр-Эммет-Теллер) әдісі қолданылды, ол бетінің ауданы мен кеуек көлемін анықтауға мүмкіндік береді. Зерттеу Micromeritics Gemini VII (Micromeritics Instrument Corp, АҚШ) сорбциялық анализаторының көмегімен жүргізілді. Нәтижелер плазмалық өңдеудің меламин шайырының кеуектілігі мен жалпы сорбциялық қабілетіне әсерін бағалауға мүмкіндік берді.

2.2.6 Фурье түрлендіретін инфрақызыл спектроскопия (ИҚ-Фурье)

Меламин шайырының құрылымындағы химиялық өзгерістерді зерттеу үшін ИҚ-Фурье спектроскопиясы (FTIR) жасалды. Плазмамен өңдеуге дейінгі және кейінгі үлгілер Nicolet is50 спектрометрмен талданды (Thermo Fisher Scientific, АҚШ). Спектрлерді талдау химиялық құрамдағы өзгерістерді анықтады, мысалы, белгілі бір функционалды топтардың бұзылуы немесе жаңа химиялық байланыстардың пайда болуын.

2.2.7 Оптикалық микроскопия

Бөлшектер мөлшерінің таралуын бастапқы бағалау және микропластиктер үлгілерінің бетін визуализациялау үшін 1000х дейін ұлғайтылған оптикалық микроскопия қолданылды. бұл бөлшектер морфологиясындағы ауқымды өзгерістерді анықтауға және бөлшектердің таралуының жалпы сипатын СЭМ және ТЭМ көмегімен егжей-тегжейлі талдау жүргізілгенге дейін бағалауға мүмкіндік берді.

Бұл әдістер бұрын жүргізілген тақырыптық талдаумен бірге суық плазмамен өңдеуден туындаған микропластиктердің құрылымдық және химиялық өзгерістерін жан-жақты зерттеуді қамтамасыз етті.

3 ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 Микропластиктердің суық плазма әсерінен ыдырауы: механизмі, динамикасы және құрылымдық өзгерістері

Зерттеу үшін микропластикалық материалдардың екі түрі таңдалды: полистирол (ПС) және меламин шайыры (МШ). Бұл материалдар әр түрлі физикалық-химиялық полимерлер болып табылады, бұл суық плазманың әртүрлі полимерлік материалдраға әсерін зерттеуге және олардың ыдырау заңдылықтарын анықтауға мүмкіндік береді. Бұл екі пластикті таңдау олардың қарама-қарсы химиялық және физикалық қасиеттеріне байланысты, бұл суық плазманың әртүрлі типтегі полимер құрылымдарындағы тиімділігін анықтауға мүмкіндік берді.

Кесте 6 – Полимерлік материалдардың физикалық және химиялық сипаттамалары: полистирол (ПС) және меламин шайыры (МШ)

Қасиеттері	Полистирол (ПС)	Меламин шайыры (МШ)
1	2	3
Химиялық формула	$(C_8H_8)_n$	Меламин полимері $(C_3H_6N_6)$ және формальдегид (CH_2O)
Молекулярлық масса	10,000 – 3,000,000 г/моль (түріне байланысты)	300 – 100,000 г/моль (құрылымына байланысты)
Құрылым	Сызықты термопластикалық полимер	Үш өлшемді айқаспалы термореактивті полимер
Тығыздық	1,04 – 1,06 г/см ³	1,5 г/см ³
Балқу температурасы	~240°C (жұмсару 90°C-тан басталады)	Термореактивті (балқымайды, ыдырайды >300°C)
Шынылау температурасы	80 – 100°C	150 – 200°C
Ерігіштік	Органикалық еріткіштерде ериді (бензол, ацетон)	Суда және органикалық еріткіштерде ерімейді
Суды сіңіру	Төмен (0,1% - дан аз)	Жоғары (0,5-2%)
Химиялық төзімділік	Қышқылдар мен сілтілерге төзімді, бірақ ультракүлгін және органикалық еріткіштердің әсерінен ыдырайды	Химиялық қышқылдарға, сілтілерге, еріткіштерге төзімділігі жоғары
Электрлік қасиеттері	Диэлектрик, жақсы оқшаулау	Жоғары диэлектрлік төзімділік
Беріктік	Сынғыш, соққыға төзімділігі төмен	Жоғары механикалық беріктік пен қаттылық

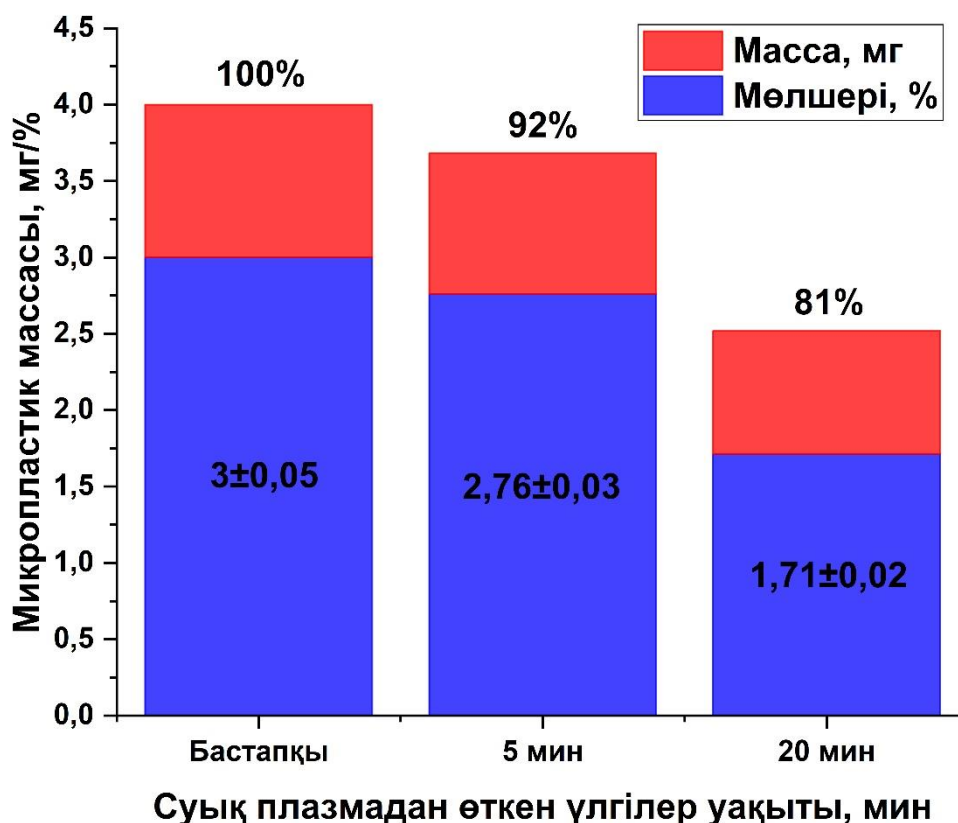
6-кестенің жалғасы

1	2	3
Экологиялық аспектілер	Нашар ыдырайды, негізгі ластаушы болып табылады	Биологиялық төзімді, берік өнімдерде қолданылады
Қолдану	Қаптама, бір рет қолданылатын ыдыс-аяқ, оқшаулау, Тұрмыстық техника	Ламинатталған жабындар, ыдыс-аяқ, жиһаз, электр оқшаулау

- Полистирол (ПС) — арзан, жеңіл және кеңінен қолданылатын пластик, бірақ сынғыш және жанғыш.

- Меламин шайыры (МШ) — ыдыс-аяқта, жабындарда және жиһаз өнеркәсібінде қолданылатын берік, тұрақты және ыстыққа төзімді материал.

Микропластиктердің жалпы деградациясын бағалау үшін суық плазмамен өңдеуден кейін массаның жоғалуы өлшенді. Ұсынылған гистограммада (13-сурет) суық плазманың микропластиктің массасына әсері уақытқа тәуелді аралығында көрсетілген.



Сурет 14 - Суық плазмамен өңдеу кезінде микропластиктердің массасын жоғалту динамикасы

Бастапқы күйде микропластиктің массасы 3 мг болды, ол бастапқы массаның 100% ретінде алынады. 5 минуттық суық плазмалық өңдеуден кейін

микропластикалық масса 2,76 мг-ға дейін төмендеді, ал 20 минуттық өңдеуден кейін микропластикалық массаның 1,71 мг-ға дейін айтарлықтай төмендеуі байқалды, бұл бастапқы массаның 79,33% құрайды. Бұл әсер ету уақытының ұлғаюымен микропластикалық деградация тиімділігінің айтарлықтай артқанын көрсетеді. Бұл массаның азаюы плазма түзетін белсенді формалардың ұзақ әсер етуіне байланысты, бұл тотығу процестерінің жеделдеуіне және полимер матрицасындағы молекулалық байланыстардың үзілуіне әкеледі.

Нәтижелер 14-16 суреттерінде және 6,7,8 кестелерінде берілген..

Кесте 7 - Меламин шайыры бөлшектерінің мөлшерінің орташа өзгеру динамикасы, 2 мкм

Өлшеу уақыты	Мөлшері, d.nm (орташа ± стандартты ауытқу)			
Бастапқы көрсеткіш	2004,43 ± 93,39 nm			
5 минут	1114,39 ± 163,11 nm			
20 минут	619,56 ± 90,68 nm			
30 мин	119±46,87 nm			
Бөлшектердің мөлшерлік таралуы (Құрылғының базалық көрсеткіштері, %)				
Бөлшек мөлшері (d.nm)	Бастапқы (%)	5 минут (%)	20 минут (%)	30 минут (%)
102,28	0	0	0	13,575
112,52	0	0	0	50,046
149,36	0	0	0	35,399
341,995	0	0	0	
396,058	0	0	0	
458,666	0	0	0	
531,172	0	0	18,555	
615,139	0	0	50,046	
712,379	0	0	31,399	
824,992	0	0	0	
955,406	0	29,573	0	
1106,435	0	56,323	0	
1281,34	0	14,105	0	
1483,893	0	0	0	
1718,466	21	0	0	
1990,119	45	0	0	
2304,716	25	0	0	
2669,043	9	0	0	
3090,964	0	0	0	
3579,581	0	0	0	

Микропластиктердің ыдырауын зерттеу аясында суық плазмамен өңдеу

кезінде екі түрлі типтегі және мөлшердегі бөлшектер таңдалды:

- 1 ppm ерітіндісіндегі концентрацияда бөлшектердің мөлшері 2 мкм болатын меламина шайыры.

- Екі өлшемді Полистирол:

- 1 мкм ерітіндідегі концентрацияда 1 ppm,

- 100 мкм ерітіндідегі концентрацияда 100 ppm.

Бұл таңдау плазмалық өңдеудің әртүрлі дисперсиялық бөлшектерге әсерін салыстыру, сондай-ақ олардың мөлшеріне байланысты деградация ерекшеліктерін зерттеу қажеттілігіне байланысты.

Бөлшектердің өлшемдерін өлшеу жарықтың динамикалық шашырауы (Dynamic Light Scattering, DLS) арқылы бөлшектердің гидродинамикалық диаметрін анықтауға мүмкіндік беретін Zeta Sizer құрылғысы көмегімен жүргізілді.

Деректердің дұрыстығын қамтамасыз ету үшін:

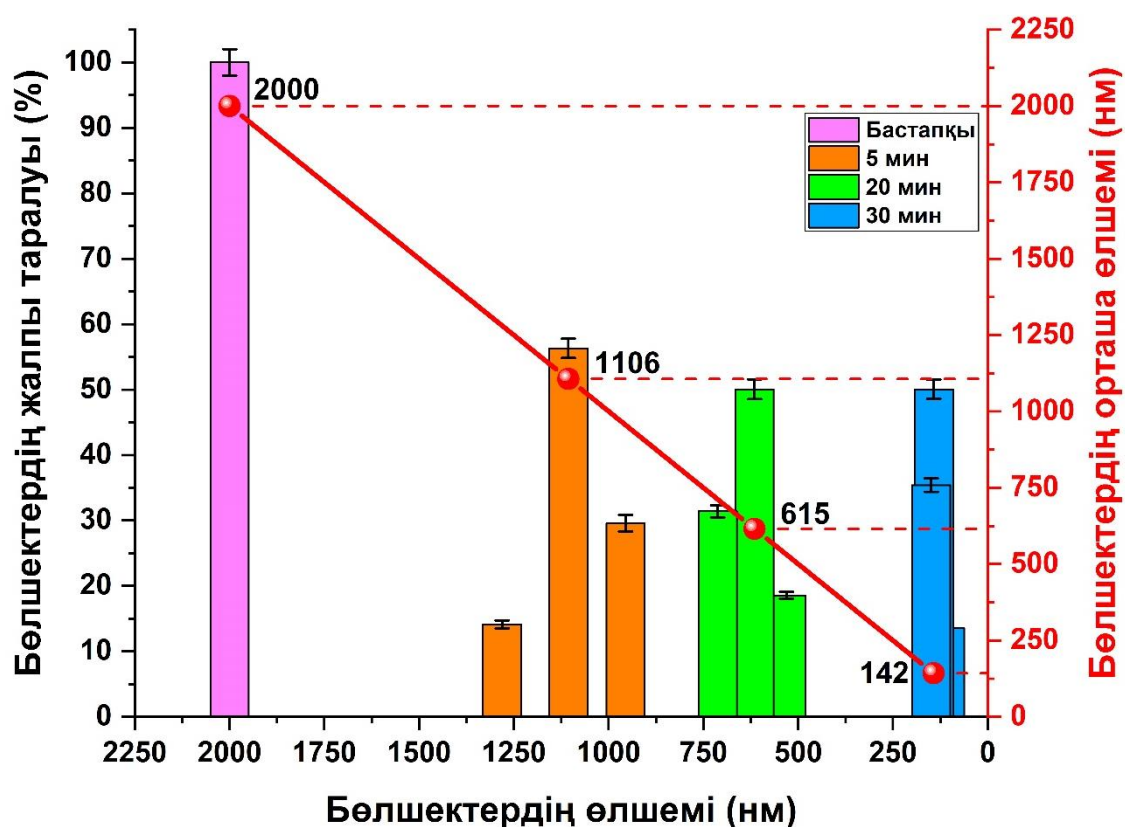
- Статистикалық қатені азайту үшін әр өлшеу үш рет жүргізілді.

- Деректерді өңдеу орташа гидродинамикалық диаметр мен полидисперсияны есептеу үшін Кумулант алгоритмін (Cumulant Analysis) қолдана отырып, Zeta Sizer-мен бірге жеткізілетін бағдарламалық жасақтаманы қолдану арқылы жүзеге асырылды.

Меламин шайырының микробөлшектерінің бастапқы үлгісінің орташа өлшемі $2004,43 \pm 293,39$ нм болды, суық плазмамен өңдеу кезінде экспозиция уақытының ұлғаюымен бөлшектер мөлшерінің айтарлықтай төмендеуі байқалды, бұл полимер матрицасының деградациясы мен фрагментация процестерін растайды.

Микропластиканы суық плазмамен өңдеу кезінде өлшемдік сипаттамаларында айтарлықтай өзгерістер байқалады. 5 минуттық экспозициядан кейін бөлшектердің орташа мөлшері $1114,39 \pm 163,11$ нм-ге дейін төмендеді, үлестіру төмен мәндерге ауысты: басым шындар 955,41 нм (29,57%), 1106,44 нм (56,32%) және 1281,34 нм (14,11%) болды. Бұл деректер өңдеудің басында үлкен полимер тізбектерінің фрагментациясы жүріп жатқанын көрсетеді, бұл бастапқы мәндермен салыстырғанда бөлшектердің өлшемдерінің шамамен екі есе азаюына әкеледі.

Жарықтың динамикалық шашырау талдауының нәтижелері меламин шайырының микропластикасын суық плазмамен өңдеу бөлшектердің көлемінің айтарлықтай төмендеуіне әкелетінін көрсетеді. Ірі бөлшектердің үстемдігімен (шамамен 2000 нм) бастапқы таралу біртіндеп едәуір кіші өлшемдерге ауысады- 5 минуттан кейін 1114 нм-ге дейін, 20 минуттан кейін 619 нм-ге дейін және 30 минуттан кейін 119 нм-ге дейін. Бұл дәлелдер қоршаған ортаны микропластиктерден тазарту әдістерін әзірлеу үшін маңызды болып табылатын суық плазма тудыратын реактивті түрлердің әсерінен полимер матрицасының тиімді бұзылуын көрсетеді.



Сурет 15 - Суық плазмамен өңдеу кезінде меламина шайырының микропластик бөлшектерінің мөлшерінің (2 мкм) өзгеру динамикасы

Экспозиция уақыты 20 минутқа дейін ұлғайған кезде бөлшектердің орташа мөлшері $619,56 \pm 90,68$ нм-ге дейін азайды. Үлестіруді талдау көрсеткендей, аралық өлшемдер келесідей бөлінеді, 531,17 нм (18,56%), 615,14 нм (50,05%) және 712,38 нм (31,40%). Бұл нәтижелер деградация процесінің жалғасуын көрсетеді, онда үлкен бөлшектер одан әрі бөлшектеніп, аралық диапазонда өте ұсақ және жартылай сынған фрагменттер түзеді.

30 минуттық әсерден кейін бөлшектердің орташа мөлшері $119 \pm 46,87$ нм-ге дейін күрт төмендеді, бұл жеткілікті жоғары фрагментацияны көрсетеді, қазір басым өлшемдер әлдеқайда төмен диапазонда: 142,28 нм (13,58%), 112,52 нм (50,05%) және 149,36 нм (35,40%) шыңдары байқалады, бұл нәтижелер көрсетеді бастапқы микропластиктің субмикрондық және наноөлшемді диапазондарға ауысуы, бұл бастапқы микропластиктің суық плазмасының әсерінен субмикрондық және наноөлшемді деңгейге дейін полимер матрицасының айтарлықтай бұзылуын растайды.

1 мкм полистирол микропластикасының бастапқы үлгісі орташа өлшемі $1030,92 \pm 106,79$ нм болды. Суық плазмалық өңдеу әсер ету уақытының ұлғаюымен бөлшектердің мөлшерінің күрт төмендеуін көрсетті, бұл полимер тізбектерінің қарқынды деградациясы мен фрагментация процестерін көрсетеді.

1 минуттық экспозициядан кейін бөлшектердің орташа мөлшері шамамен екі есе азайды — $619,56 \pm 90,68$ нм дейін. Бұл суық плазмада пайда болатын белсенді радикалдардың әсерінен полимер тізбектерінің бетінің бұзылуының жылдам бастапқы кезеңін көрсетеді. Бөлшектер мөлшерінің таралуында екі

негізгі шың басым: 955,41 нм (70,64%) және 1106,44 нм (29,36%), бұл бастапқы бөлшектердің толық ыдырауынсыз фрагментация процесінің басталуын көрсетеді.

Кесте 8 - 1 мкм полистирол бөлшектерінің мөлшерінің орташа өзгеру динамикасы

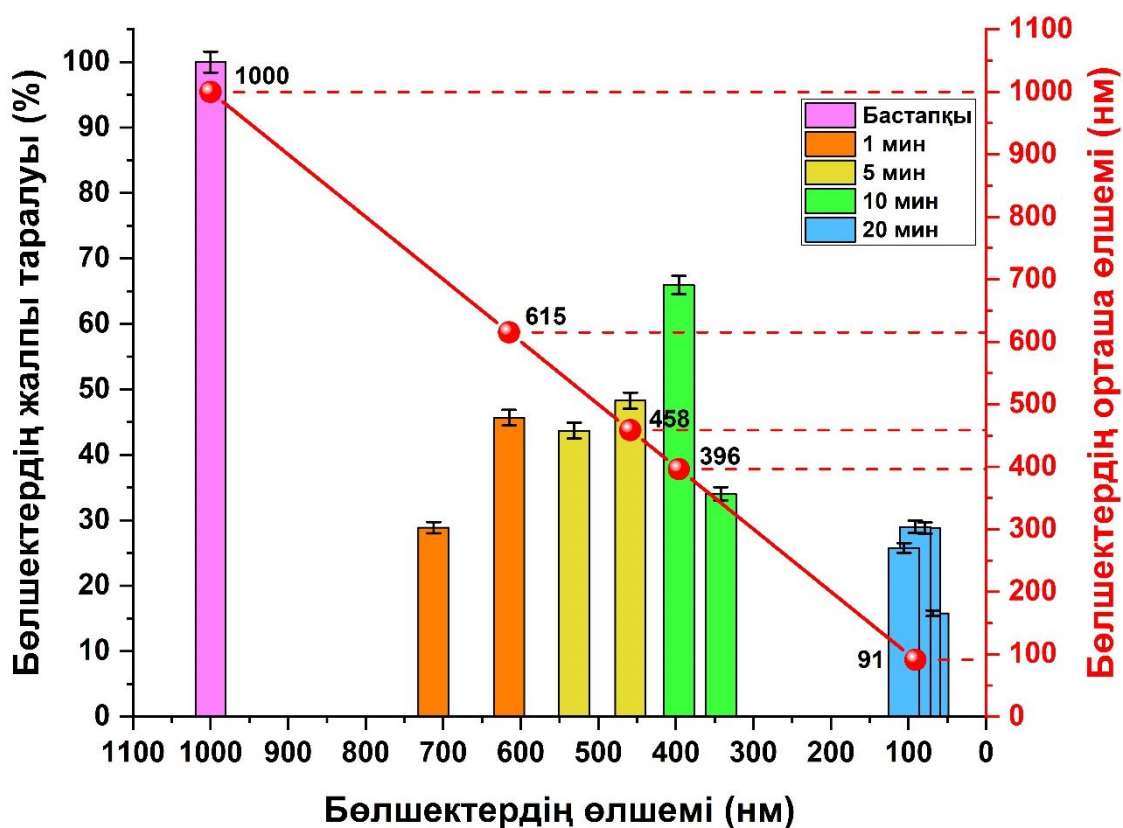
Өңдеу уақыты		Орташа өлшем (d.nm, ± стандартты ауытқулар)			
Бастапқы көрсеткіш (0 мин)		1030,92 ± 106,79			
1 минут		619,56 ± 90,68			
5 минут		461,97 ± 67,62			
10 минут		369,03 ± 38,23			
20 мин		75,69± 55,32			
Бөлшектердің мөлшері бойынша таралуы (бөлшектердің жалпы санының% - %)					
Бөлшектердің мөлшері (d.nm)	Бастапқы көрсеткіш (%)	1 мин (%)	5 мин (%)	10 мин (%)	20 мин (%)
68,061	0	0	0	0	15,8
78,82	0	0	0	0	28,8
91,28	0	0	0	0	29
105,709	0	0	0	0	25,8
122,42	0	0	0	0	
141,772	0	0	0	0	
164,183	0	0	0	0	
190,137	0	0	0	0	
220,194	0	0	0	0	
255,002	0	0	0	0	
295,312	0	0	0	0	
341,995	0	0	0	34,054	
396,058		0	8,018	65,946	
458,666		0	48,288	0	
531,172	0	25,422	43,694	0	
615,139	0	45,694	0	0	
712,379	0	28,884	0	0	
824,992	0	0	0	0	
955,406	70,639	0	0	0	
1106,435	29,361	0	0	0	

5 минуттық экспозициядан кейін бөлшектердің орташа мөлшері 461,97 ± 67,62 нм-ге дейін төмендеді, бұл полимер тізбектерінің белсенді бұзылуының жалғасуын растайды. Бұл кезеңде өлшемдердің таралуында шыңдардың кіші мәндерге қарай жылжуы байқалады: өлшемдер басым 615,14 нм (45,69%), 531,17 нм (25,42%), және 712,38 нм (28,88%). Бұл үлкен бөлшектердің қарқынды

бұзылуын және орташа өлшемді фрагменттердің түзілуін көрсетеді, бұл полимер тізбектерінің кішірек компоненттерге бөлінуін растайды.

10 минуттық өңдеуден кейін бөлшектердің орташа мөлшері $369,03 \pm 38,23$ нм-ге дейін төмендей береді. Бұл кезеңде фрагменттердің қайта бөлінуі орын алады және өлшемдік үлестірімде жаңа басым шыңдар пайда болады: 396,06 нм (65,95%) және 531,17 нм (43,69%). Бұл полимер матрицасының одан әрі бұзылуын, кішігірім өлшемдерге көшуді және ерітіндіні ұсақ бөлшектермен байытуды көрсетеді.

20 минуттық өңдеуден кейін ең маңызды өзгеріс байқалады: бөлшектердің орташа мөлшері $75,69 \pm 55,32$ нм-ге дейін күрт азаяды, бұл полимер тізбектерінің іс жүзінде толық бұзылуын және наноөлшемді диапазонға өтуін көрсетеді. Өлшемді бөлуде кіші мәндері бар фракциялар басым: 68,06 нм (15,8%), 78,82 нм (28,8%), 91,28 нм (29%), және 105,71 нм (25,8%). Бұл полимер тізбектерін нанобөлшектерге дейін бұзуды жалғастыратын белсенді радикалдардың кумулятивті әсеріне байланысты болуы мүмкін фрагментацияның жоғары дәрежесін растайды.



Сурет 16 - Суық плазмамен өңдеу кезінде полистирол микропластиктерінің (1 мкм) бөлшектерінің мөлшерінің өзгеру динамикасы

Полистирол бөлшектерінің мөлшерінің өзгеру динамикасы ең қарқынды ыдырау өңдеудің алғашқы 10 минутында болатынын көрсетеді, содан кейін ұсақ фрагменттерді қалыптастыру үшін наноөлшемді аймаққа көшу байқалады. Бұл нәтижелер полимер құрылымындағы көміртек-көміртек байланыстарының бұзылуына ықпал ететін реактивті түрлердің (мысалы, атомдық оттегі, озон және белсенді радикалдар) белсенді әсерімен түсіндірілетін полимерлердің

ыдырауындағы суық плазманың жоғары тиімділігін растайды. 1 мкм полистирол микропластикасына суық плазманың әсер етуі бөлшектер мөлшерінің айтарлықтай төмендеуіне, фрагменттердің кішігірім мәндерге қайта бөлінуіне және нанобөлшектердің пайда болуына әкеледі.

Полистиролдың нәтижелері 10 мкм (100 ppm)

⚠ Маңызды: құрылғының ажыратымдылығына байланысты (10 мкм-ге дейін) ірі бөлшектер үшін алғашқы өлшемдер (0 және 5 минут) (10 мкм) дұрыс болмады.

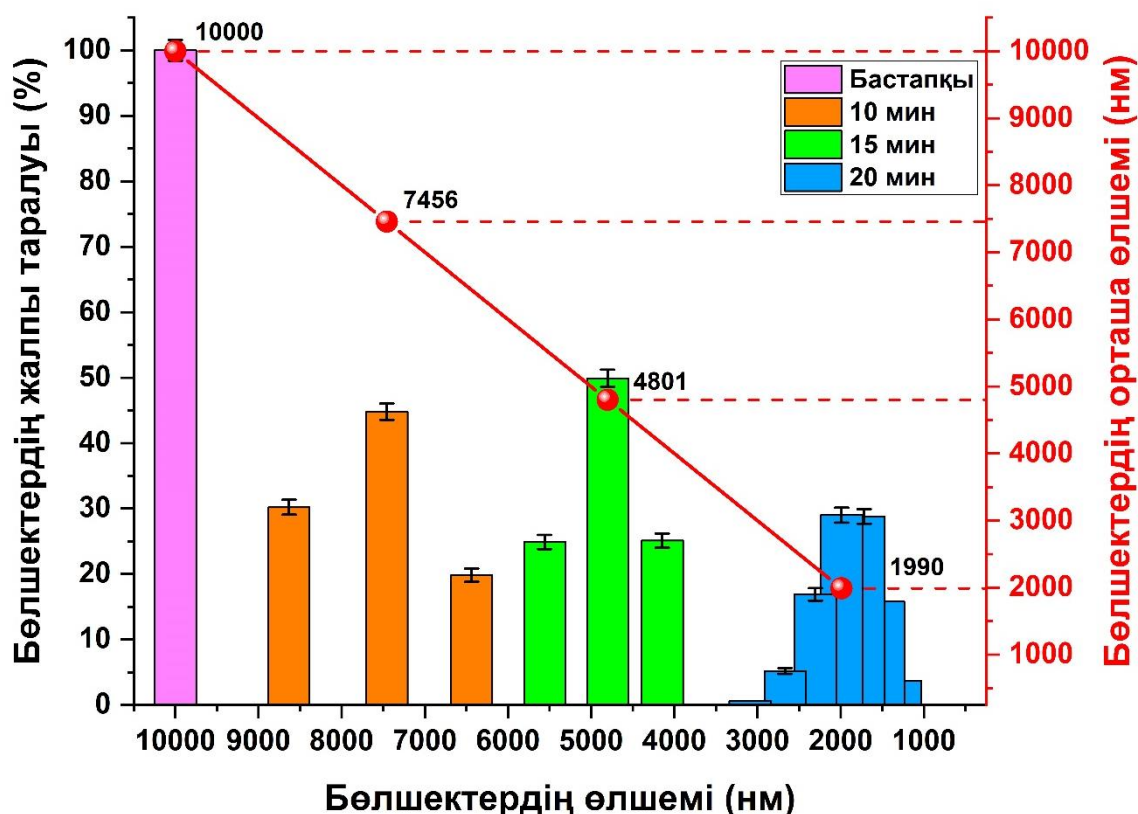
Бөлшектердің өлшемдері бастапқыда 10 мкм-ден үлкен болды, бұл зетасизерді қолдану арқылы нақты деректерді алуға мүмкіндік бермеді, бірақ өңдеу уақыты ұлғайған сайын полимер матрицасының белсенді фрагментация және деградация процестерін көрсететін өлшемдердің біртіндеп төмендеуі байқалды.

5 минуттық суық плазмалық әсерден кейін бөлшектердің орташа мөлшері $9654,58 \pm 304,86$ нм-ге дейін төмендеді, бұл беткі эрозияның басталуын және полимер тізбектерінің бұзылуын көрсетеді.

Кесте 9 - 10 мкм полистирол бөлшектерінің орташа мөлшерінің өзгеру динамикасы

Өңдеу уақыты	Орташа өлшем (d. nm, ± стандартты ауытқу)			
Бастапқы көрсеткіш (0 мин)	Деректер қол жетімді емес (өлшем> 10 мкм)			
5 минут	9654,58 ± 304,86			
10 минут	7742,98 ± 937,42			
15 минут	4824,11 ± 502,41			
20 минут	1900,63 ± 346,97			
Бөлшектердің мөлшері бойынша таралуы (бөлшектердің жалпы санының% - %)				
Бөлшектердің мөлшері (d.nm)	5 мин (%)	10 мин (%)	15 мин (%)	20 мин (%)
341,995	0	0	34,054	34,054
396,058	0	8,018	65,946	65,946
458,666	0	48,288	0	0
531,172	0	43,694	0	0

Осы кезеңде бөлшектердің мөлшерінің таралуында басым шыңдар субмикрон аймағында бекітілмеген, бұл үлкен фрагменттердің сақталуын және ұсақ бөлшектердің аз мөлшерін көрсетеді. Бұл суық плазмаға әсер етудің бастапқы кезеңінде негізінен беттік эрозия айтарлықтай фрагментациясыз жүретіндігін көрсетуі мүмкін.



Сурет 17 - Суық плазмамен өңдеу кезінде полистирол микропластиктерінің (10 мкм) бөлшектерінің өзгеру динамикасы

10 минуттық өңдеуден кейін өлшемдердің $7742,98 \pm 937,42$ нм-ге дейін айтарлықтай төмендеуі байқалады. Бұл кезеңде өлшемдердің таралуында 396,06 нм (8,02%), 458,67 нм (48,29%) және 531,17 нм (43,69%) кіші диапазондарда шыңдар пайда бола бастайды. Бұл ірі бөлшектердің белсенді фрагментациясының басталуын және ұсақ фрагменттердің пайда болуын көрсетеді. Субмикрондық өлшемдер диапазонында қайта бөлінетін ұсақ фрагменттердің бөлінуімен бөлшектердің беткі қабаты бұзылуы мүмкін.

15 минуттық суық плазмалық өңдеуден кейін бөлшектердің орташа мөлшері $4824,11 \pm 502,41$ нм дейін төмендейді. Өлшемдердің таралуында шыңдардың одан да кіші аймақтарға ауысуы байқалады: 341,99 нм (34,05%) және 396,06 нм (65,95%). Бұл үлкен бөлшектердің кішігірім компоненттерге қарқынды бөлінуін растайды. Бұл кезеңде полимер матрицасы айтарлықтай деградацияға ұшырайды, мүмкін көміртегі - көміртегі байланысының үзілуін бастайтын атомдық оттегі және озон сияқты реактивті түрлердің белсенді әсерінен болады.

Өлшемдердің ең маңызды төмендеуі бөлшектердің орташа мөлшері $1900,63 \pm 346,97$ нм-ге жеткенде 20 минуттық өңдеуден кейін байқалады. Осы кезде өлшемдердің кішігірім мәндерге қарай қарқынды қайта бөлінуі орын алады, бұл 341,99 нм (34,05%) және 396,06 нм (65,95%) шыңдарымен расталады. Бұл ірі бөлшектердің субмикрон аймағына өтуін және көптеген ұсақ фрагменттердің пайда болуын көрсетеді. Полимер матрицасының түпкілікті бұзылуы наноөлшемді диапазонда бөлшектердің пайда болуына әкелуі мүмкін.

Нәтижелер суық плазмамен өңдеу 10 мкм полистирол бөлшектерінің өлшемдерінің айтарлықтай төмендеуіне әкелетінін көрсетеді. Бастапқы кезеңде беткі эрозия пайда болады, бірақ 10 минуттан кейін қарқынды фрагментация байқалады. Экспозицияның 20 минутына қарай бөлшектердің көп бөлігі субмикрондық диапазонға өтеді.

Жарықтың динамикалық шашырау әдістің нәтижелері суық плазманың әсерінен микропластиктердің ыдырау тиімділігі бөлшектердің мөлшері мен материал түріне айтарлықтай тәуелді екенін көрсетті.

1. Меламин шайыры (2 мкм): өңдеудің 30 минутында 2004,43 нм-ден 119 нм-ге дейінгі мөлшердің біртіндеп төмендеуін көрсетті. Деграация процесі салыстырмалы түрде біркелкі болды, бұл материалдың фрагментацияға жоғары төзімділігін және полимер тізбектерінің баяу бұзылуын көрсетеді.

2. Полистирол (1 мкм): 20 минут ішінде 1030,92 нм-ден 75,69 нм-ге дейін кішірейген кезде ең қарқынды ыдырауды көрсетті. Бөлшектер меламин шайырына қарағанда наноөлшемді диапазонға тезірек өтті, бұл полистиролдың аз тығыз құрылымымен түсіндіріледі, бұл белсенді фрагментацияға ықпал етеді.

3. Полистирол (10 мкм): ұсақ бөлшектермен салыстырғанда баяу ыдырауды көрсетті. Өлшемдері 20 минут ішінде >10 мкм-ден 1900,63 нм-ге дейін төмендеді. Бастапқыда тек беттік эрозия пайда болды, ал белсенді фрагментация 10 минуттық өңдеуден кейін байқалды. Бұл белсенді радикалдардың үлкен бөлшектерге енуінің күрделілігіне байланысты.

Кесте 10 - Суық плазманың әсерінен микропластиктердің ыдырауын турбидиметриялық талдау

Өңдеу уақыты	NTU бұлыңғырлығы (±стандартты ауытқу)
Меламин шайыры 2 мкм (1 ppm)	
Бастапқы (0 мин)	2,06 ± 0,07
5 мин	3,88 ± 0,06
20 мин	5,6 ± 0,11
30 мин	7,22±0,17
Полистирол 1 мкм (1 ppm)	
Бастапқы (0 мин)	3,47 ± 0,06
1 мин	3,59 ± 0,44
5 мин	4,81 ± 0,02
10 мин	6,46 ± 0,02
20 мин	7.87±0.02
Полистирол 10 мкм (100 ppm)	
Бастапқы (0 мин)	3,06 ± 0,07
5 мин	3,48 ± 0,06
10 мин	4,26 ± 0,02
15 мин	4,43 ± 0,01
20 мин	5,3 ± 0,11

Кішігірім бөлшектер (1 мкм) белсенді радикалдармен өзара әрекеттесуді күшейтетін үлкен меншікті бетке байланысты тезірек ыдырайды. Полистирол меламина шайырына қарағанда тезірек ыдырайды, өйткені тығыздығы төмен және полимер құрылымы қарапайым. Ірі бөлшектер (10 мкм) баяу ыдырауды көрсетеді, өйткені белсенді радикалдар бөлшектердің ішіне ұзағырақ таралады.

Суық плазманың әсерінен микропластиктердің ыдырауын зерттеу барысында турбидиметриялық талдау жүргізілді, бұл өңдеу уақытына байланысты бұлыңғырлықтың өзгеруін (NTU, Nephelometric Turbidity Units) бағалауға мүмкіндік береді. Турбидиттер ерітіндідегі тоқтатылған бөлшектердің концентрациясын көрсетеді және микропластиктердің фрагментациясының және ұсақ фрагменттердің пайда болуының жанама индикаторы ретінде қызмет етеді.

Микропластик-меламина шайыры (2 мкм, 1 ppm). Ерітіндінің бастапқы лайлануы $2,06 \pm 0,07$ NTU болды, бұл ерітіндідегі бөлшектердің төмен концентрациясына сәйкес келеді, 5 минуттық суық плазмалық өңдеуден кейін бұлыңғырлық $3,88 \pm 0,06$ NTU дейін өсті, бұл бөлшектер бетінің бұзылуының басталуын және жарықтың шашырауын арттыратын ұсақ фрагменттердің пайда болуын көрсетеді. 20 минуттан кейін бұлыңғырлық $5,6 \pm 0,11$ NTU-ға дейін өсті, бұл полимер тізбектерінің белсенді фрагментациясын көрсетеді, онда үлкен бөлшектер кішігірім фрагменттерге ыдырап, ілінген бөлшектердің жалпы санын көбейтеді. 30 минуттан кейін бұлыңғырлық $7,22 \pm 0,17$ NTU-ға жетті, бұл фрагментация процесінің тұрақтанғанын және одан әрі ыдырау аз қарқынды болатын тепе-теңдік күйіне жеткенін көрсетеді.

Бұл нәтижелер меламина шайырының суық плазманың әсерінен біртіндеп эрозияға және фрагментацияға ұшырайтынын растайтын Nano-Sizer деректеріне сәйкес келеді.

Полистирол (1 мкм, 1 ppm). Ерітіндінің бастапқы бұлыңғырлығы $3,47 \pm 0,06$ NTU болды, бұл меламина шайырымен салыстырғанда жоғары, бұл жарықты қарқынды тарататын бөлшектердің кішірек болуына байланысты болуы мүмкін. 1 минуттан кейін бұлыңғырлық $3,59 \pm 0,44$ NTU-ға дейін аздап өсті, бұл бөлшектер бетінің эрозиясының бастапқы сатысын көрсетеді. 5 минуттан кейін бұлыңғырлық $4,81 \pm 0,02$ NTU-ға дейін өсті, бұл белсенді фрагментацияның басталуын көрсетеді. Өңдеуді жалғастыру 10 минуттан кейін бұлыңғырлық $6,46 \pm 0,02$ NTU дейін өсуіне әкелді, бұл полимер матрицасының қарқынды бұзылуын растап, көптеген ұсақ фрагменттерді құрады. 20 минутта бұлыңғырлық $7,87 \pm 0,02$ NTU-ға жетті, бұл ерітіндінің ұсақ бөлшектермен қанықтылығын көрсетеді. Бұлыңғырлық одан әрі өсуі баяулады, мүмкін фрагменттердің жарықты тиімді таратпайтын наноөлшемді диапазонға ауысуына байланысты. 1 мкм полистирол үшін бұлыңғырлықтың өзгеру динамикасы меламина шайырымен салыстырғанда анағұрлым қарқынды фрагментацияны көрсетеді, бұл полистиролдың тығыздығы аз құрылымымен түсіндіріледі.

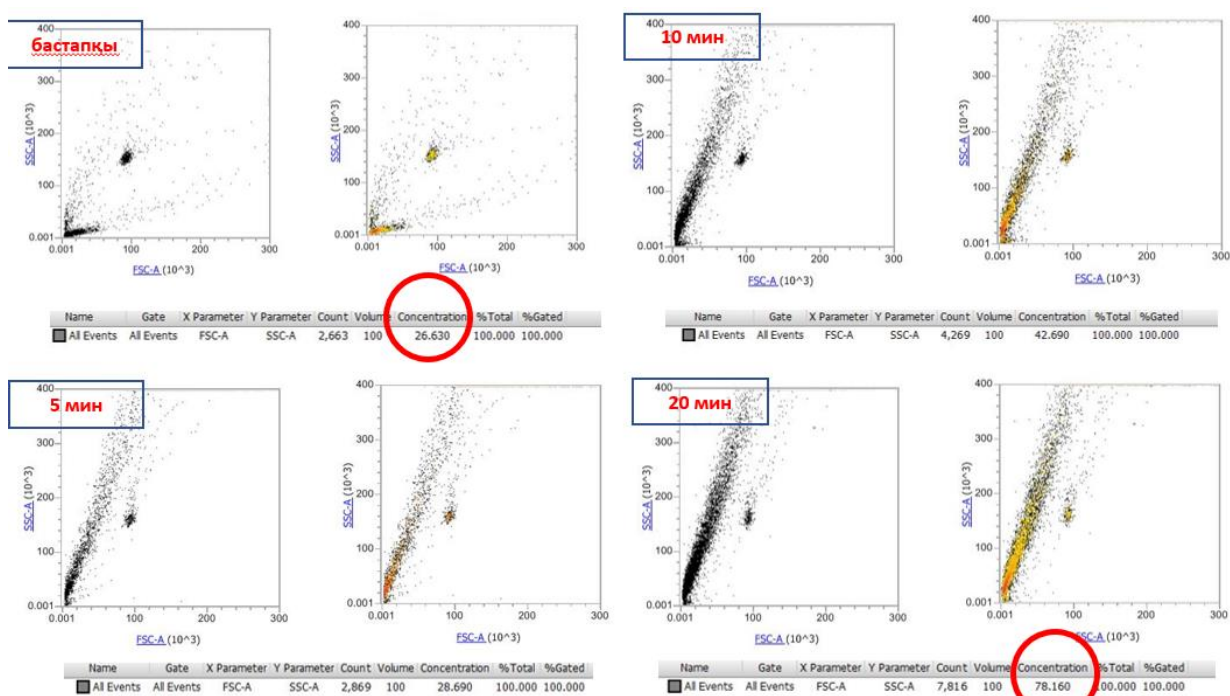
Полистирол (10 мкм, 100 ppm). Ерітіндінің бастапқы бұлыңғырлануы $3,06 \pm 0,07$ NTU болды. Салыстырмалы түрде төмен мәндер жарықты тиімді таратпайтын бөлшектердің үлкен мөлшеріне байланысты. 5 минуттан кейін бұлыңғырлық $3,48 \pm 0,06$ NTU дейін өсті, бұл айтарлықтай фрагментациясыз

бастапқы бет эрозиясын көрсетеді. 10 минуттан кейін лайлану мәні $4,26 \pm 0,02$ NTU-ға жетті, бұл бөлшектердің белсенді бұзылуының басталуын көрсетеді. 15 минуттық өндеуден кейін лайлану $4,43 \pm 0,01$ NTU-ға дейін өсті, бұл үздіксіз фрагментацияны көрсетеді, бірақ бұлыңғырлықтың жоғарылау жылдамдығы баяулай бастады. 20 минут ішінде бұлыңғырлық $5,3 \pm 0,11$ NTU болды, бұл үлкен бөлшектердің Жарық шашырауын күшейтетін кішірек фрагменттерге белсенді бөлінуін растайды. 10 мкм Полистирол 1 мкм бөлшектермен салыстырғанда бұлыңғырлықтың баяу өсуін көрсетеді. Бұл үлкен бөлшектердің негізінен беттік эрозияға ұшырайтындығына байланысты, ал белсенді фрагментация сыртқы қабат жойылғаннан кейін ғана басталады.

Турбидиметриялық талдау нәтижелері жарықтың динамикалық шашырау деректеріне сәйкес келеді және суық плазмамен өндеу микропластикалық бөлшектердің өлшемдерінің айтарлықтай төмендеуіне әкелетінін растайды.

Әрі қарай ағынды цитометрия әдісі арқылы зерттелінді. Бұл – бөлшектердің көлемін, морфологиясын, тығыздығын және құрылымдық өзгерістерін жылдам әрі тиімді анықтауға мүмкіндік беретін заманауи әдіс. Бұл әдіс арқылы FSC-A (Forward Scatter – алға шашырау) және SSC-A (Side Scatter – бүйірлік шашырау) параметрлері тіркеледі, олар бөлшектердің өлшемі мен ішкі құрылымдық өзгерістерін сипаттайды. Осы екі параметрдің өзгерісі суық плазманың полистирол бөлшектеріне әсерін айқын анықтауға мүмкіндік береді.

Ағынды цитометрия нәтижелері полистирол бөлшектерінің суық плазмамен өндеу алдындағы және кейінгі морфологиялық өзгерістерін айқын көрсетті.



Сурет 18 - Суық плазмамен өнделген полистирол микропластиктерінің ағынды цитометриялық зерттеу нәтижелері

Бастапқы үлгіде (0 минут) графиктегі нүктелердің тығыз орналасуы байқалды, бұл бөлшектердің үлкен өлшемді және жинақы құрылымда екенін дәлелдеді. Бастапқы концентрациясы 26,63 бірлік деңгейінде тіркелді, полистирол бөлшектерінің тығыз құрылымы мен біркелкі өлшемін сипаттайды. Жарықтың шашырау қарқындылығының жоғары болуы бөлшектердің тегіс беткі құрылымына сәйкес келеді.

5 минуттық өңдеуден кейін бөлшектердің концентрациясы 28,69 бірлікке дейін артты, бұл плазма әсерінен полимерлі тізбектердің ішінара үзіліп, жаңа фрагменттердің түзілуімен байланысты. Графикте нүктелердің ішінара шашыраңқы орналасуы бөлшектердің бастапқы құрылымының бұзыла бастағанын және олардың ұсақ фрагменттерге ыдырай бастағанын көрсетті. Бұл кезеңде полимер бетінде микрожарықшақтар мен кеуекті құрылымдардың түзілуі ықтимал.

10 минуттық өңдеуден кейін бөлшектердің концентрациясы айтарлықтай артып, 42,69 бірлікке жетті, бұл фрагментация процесінің қарқынды жүруін дәлелдейді. Графикте (жоғарғы оң жақ) сары түспен белгіленген нүктелердің тығыз шоғыры байқалып, жаңа нанофрагменттердің көптеп пайда болғаны анықталды. Бұл кезеңде C–H және C=C байланыстарының үзілуі және карбонил топтарының түзілуі белсенді жүрді. Бұл плазма әсерінен пайда болған радикалдардың микропластик құрылымын тиімді бұзғанын білдіреді.

20 минуттық өңдеуден кейін бөлшектердің концентрациясы 78,16 бірлікке дейін жоғарылап, бұл бастапқы концентрациямен салыстырғанда 3 есеге жуық өсті. Графиктегі нүктелердің таралуы барынша кең ауқымда байқалып, бөлшектердің жоғары деңгейде фрагментацияланғаны анықталды. Бұл кезеңде бөлшектер субмикрондық және наномасштабқа дейін жетіп, олардың дисперсиясы мен таралуы белсенді жүрді. Жарықтың шашырау қарқындылығының өзгеруі полистирол бөлшектерінің ұсақ фрагменттерге бөлініп, олардың құрылымдық біркелкілігінің жоғалуын көрсетті.

Жалпы алғанда, суық плазма әсерінен полистирол бөлшектерінің морфологиясы мен концентрациясы айтарлықтай өзгеріске ұшырады. Полимерлі тізбектердің үзілуі мен нанофрагменттердің түзілуі бастапқы 5 минутта басталып, 10 минутта қарқынды жүріп, ал 20 минутта бөлшектердің максималды фрагментациясы тіркелді. Бұл зерттеу нәтижелері суық плазманың микропластиктерді ыдыратудағы жоғары тиімділігін көрсетеді және оны тұрақты ластаушыларды жою үшін экологиялық таза әдіс ретінде қолдану мүмкіндігін дәлелдейді. Флоу цитометрия нәтижелері көрсеткендей, суық плазма әсерінен полистирол бөлшектерінің морфологиясы, өлшемі және концентрациясы елеулі өзгеріске ұшырайды. Полимерлі тізбектердің үзілуі және жаңа фрагменттердің түзілуі 5 минуттық өңдеуде басталып, 10 минутта қарқынды жүреді. Ал 20 минуттық өңдеуде бөлшектердің максималды фрагментациясы тіркеліп, олар субмикрондық және наномасштабтағы фрагменттерге айналды.

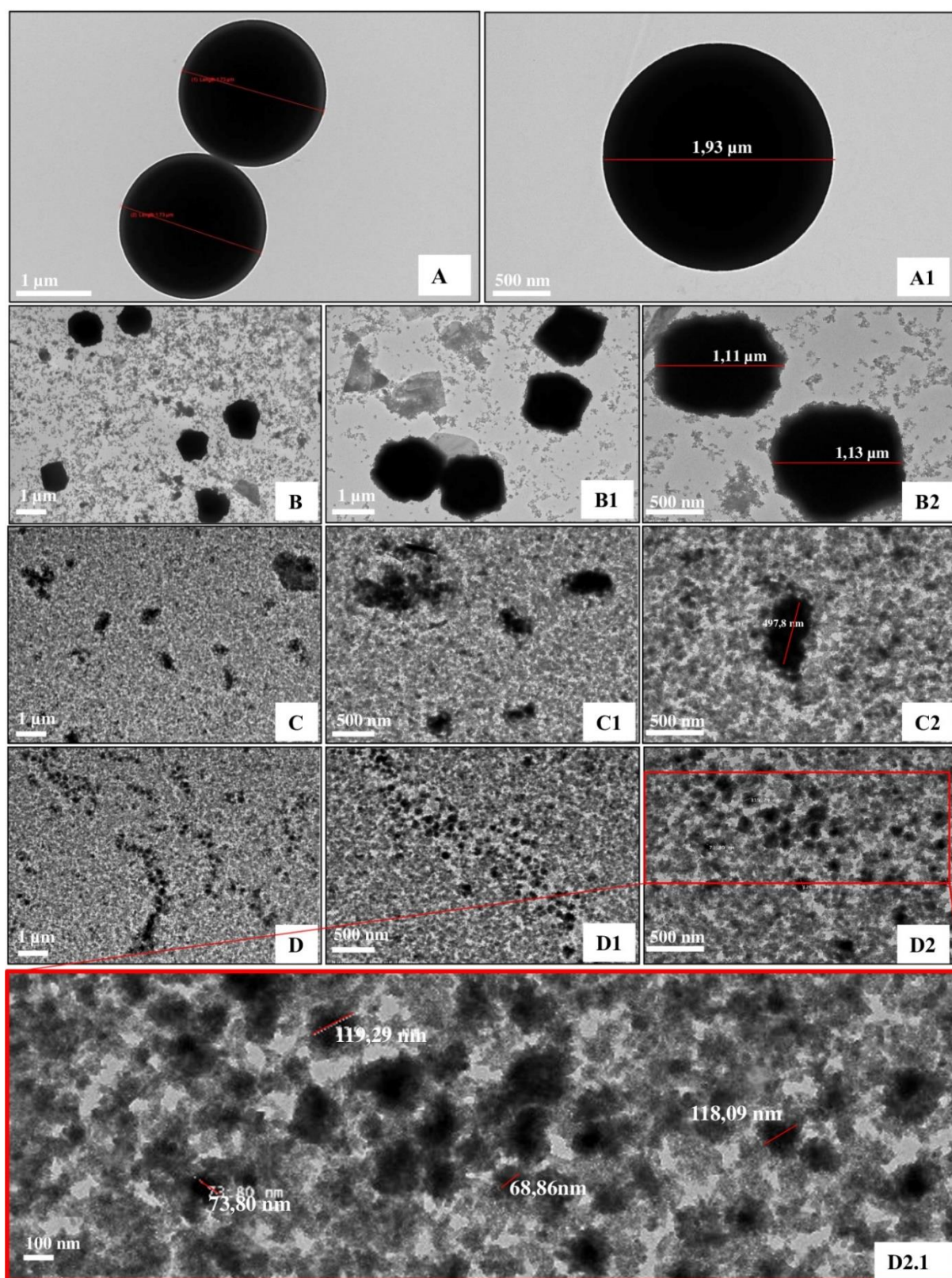
Суық плазманың әсерінен меламина шайыры микропластиктерінің морфологиялық өзгерістерін зерттеу үшін ТЭМ-талдау (трансмиссиялық электронды микроскопия) жүргізілді (сур.17). Зерттеуге әртүрлі өңдеу

уақытынан кейін бастапқы үлгілер мен үлгілерді талдау кірді: 5 минут, 20 минут және 30 минут. Алынған микрографтар ыдырау процесінде бөлшектердің пішінінің, өлшемінің және агрегациясының өзгеру динамикасын бақылауға мүмкіндік береді.

А және А1 суреттерінде меламин шайырының микропластикалық бөлшектері бастапқы күйінде көрсетілген. Бөлшектер тегіс және жақсы анықталған беті бар сфералық пішінді. Бөлшектердің орташа диаметрі шамамен 1,93 мкм құрайды, бұл Nano-Sizer әдісімен алынған мәліметтерге сәйкес келеді. Бөлшектер біркелкі өлшем мен морфологияны көрсетеді, фрагментация немесе агрегация белгілері жоқ, бұл олардың ерітіндідегі бастапқы тұрақтылығын растайды. Бұл меламин шайыры бөлшектерінің агрегацияға жоғары тұрақтылығын және суық плазманың әсеріне дейін полимер матрицасының тұрақты құрылымын көрсетеді.

5 минуттық өңдеуден кейін В, В1 және В2 кескіндерінде көрсетілген бөлшектер морфологиясының бастапқы өзгерістері байқалады. Бөлшектер сфералық пішінді сақтайды, бірақ бетінде эрозияның алғашқы белгілері және ұсақ соққылар пайда болады. Бөлшектердің орташа диаметрі 1,11 – 1,13 мкм-ге дейін азаяды, бұл полимер қабығының бұзылуының бастапқы кезеңін көрсетеді. В1 және В2 кескіндерінде бөлшектердің бетінен бөлінген фрагменттер байқалады, бұл беттік эрозия мен фрагментация процесінің басталуын растайды. Бұл өзгерістер суық плазманың бөлшектер бетімен белсенді әрекеттесуін көрсетеді, бұл полимер тізбектерінің бастапқы деградациясын тудырады. Мүмкін, суық плазмада пайда болған Белсенді радикалдар бөлшектердің бетіндегі байланыстардың үзілуін бастайды, бұл ұсақ фрагменттердің бөлінуіне ықпал етеді.

20 минуттық өңдеуден кейін өзгерістер айқынырақ болады, бұл С, С1 және С2 кескіндерінде көрсетілген. Бөлшектердің сфералық пішіні жоғала бастайды, олар тегіс емес бетімен тұрақты емес пішінге айналады. Бөлшектердің мөлшерінің айтарлықтай төмендеуі және диаметрі 70 – 100 нм ұсақ фрагменттердің пайда болуы байқалады, бұл белсенді фрагментацияны растайды. Ұсақ бөлшектерден агрегаттардың түзілуі бастапқы ірі бөлшектер жойылғаннан кейін фрагменттердің коагуляциясын көрсетеді. С2 аймағында диаметрі шамамен 97,8 нм болатын қараңғы аймақтардың болуы тіркелді, бұл тығызырақ тотыққан фрагменттердің пайда болуына байланысты болуы мүмкін. Бұл нәтижелер 20 минуттық өңдеуден кейін полимер матрицасының белсенді жойылып, ұсақ фрагменттер мен агломераттар түзілетіндігін растайды. Бұл суық плазманың полимер құрылымына белсенді әсер етіп, көміртегі-көміртек байланыстарының үзілуіне және нанофрагменттердің түзілуіне әкелетінін көрсетеді.



А, А1 – бастапқы бөлшектер; В, В1, В2 – 5 минуттан кейін; С, С1, С2 – 20 минуттан кейін; D, D1, D2, D2.1 – 30 минуттан кейін.

Сурет 19 - Меламин шайырының микропластиктерінің суық плазмамен өңдеуге дейінгі және кейінгі ТЭМ суреттері

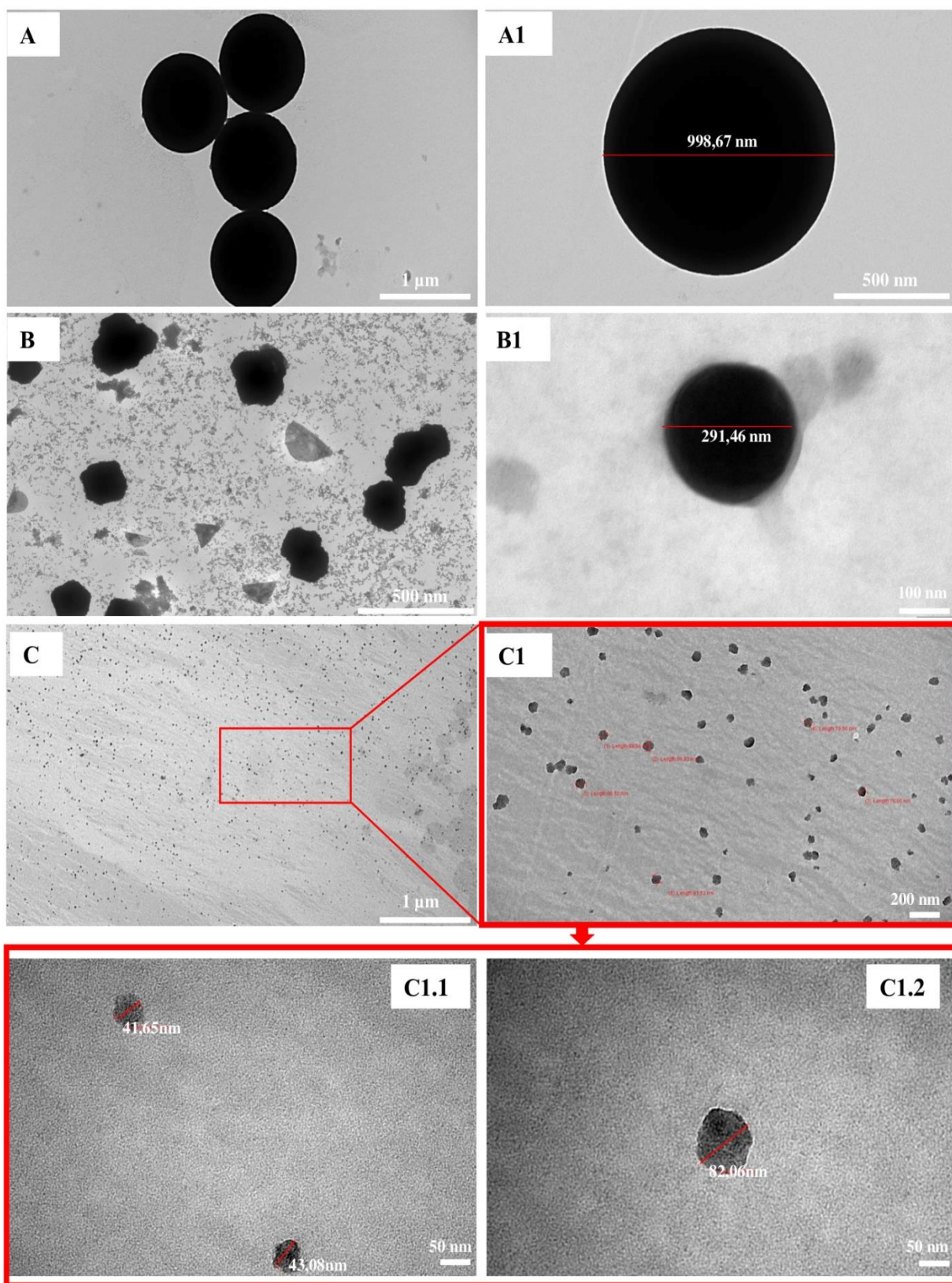
D, D1, D2 және D2.1 суреттері 30 минуттық өндеуден кейін бөлшектерді көрсетеді, оларда келесі өзгерістер байқалады: бастапқы ірі бөлшектер толығымен дерлік жойылып, наноөлшемді диапазонға өтті. Агломераттар диаметрі 68,86-дан 119,29 нм-ге дейінгі ұсақ фрагменттерден пайда болды, бұл D2.1 кескініндегі өлшемдермен расталады. Бөлшектер айқын кеуектілігі мен гетерогенді құрылымы бар тұрақты емес пішінге ие, бұл терең эрозия мен фрагментацияны көрсетеді. Бөлшектер мөлшерінің гетерогенділігі байқалады, бұл ұсақ фрагменттердің деградациясы мен агрегациясының әртүрлі кезеңдерін көрсетеді. Бұл нәтижелер суық плазманың әсерінен бөлшектердің қарқынды бөлшектенуін және наноөлшемді диапазонға өтуін растайды. Кеуектілік пен тегіс емес жиектердің болуы беттің тотығуын және белсенді функционалды топтардың пайда болуын көрсетеді.

Меламин шайырының бастапқы бөлшектері сфералық пішінді және біркелкі өлшемді (1,93 мкм), жоғары тұрақтылықты көрсетеді. 5 минуттық өндеуден кейін бастапқы беттік эрозия және ұсақ фрагменттердің бөлінуі байқалады, бұл фрагментацияның бастапқы кезеңін растайды. 20 минуттан кейін бөлшектер сфералық пішінін жоғалтады, нанобөлшектер мен агрегаттар түзу үшін белсенді фрагментация жүреді. 30 минуттан кейін бастапқы бөлшектер толығымен дерлік жойылып, фрагменттердің диаметрі 68,86-дан 119,29 нм-ге дейінгі наноөлшемді диапазонға өтеді.

ТЭМ талдауларының нәтижелері меламин шайырының микропластиктерін суық плазмамен өндеу олардың морфологиясында айтарлықтай өзгерістерге әкелетінін көрсетеді. Процесс беттік эрозиядан басталып, белсенді фрагментацияға айналады және бөлшектердің наноөлшемді фрагменттерге дейін толық ыдырауымен аяқталады. Бұл полимер тізбектерін бұзатын және ұсақ фрагменттердің пайда болуына ықпал ететін атомдық оттегі мен озон сияқты белсенді радикалдардың әсеріне байланысты. Бұл деректер полимерлердің ыдырауындағы суық плазманың жоғары тиімділігін растайды және микропластиктерді экологиялық таза қайта өндеу үшін осы технологияны пайдалану мүмкіндігін растайды.

Сондай-ақ, суық плазманың әсерінен 1 мкм полистирол микропластиктерінің морфологиялық өзгерістерін зерттеу үшін ТЭМ талдауы жүргізілді (сур.18). Зерттеуге әртүрлі өндеу уақытынан кейін бастапқы үлгілер мен үлгілерді талдау кірді: 10 минут және 20 минут. Алынған микрографтар ыдырау процесінде бөлшектердің пішінінің, өлшемінің және агрегациясының өзгеру динамикасын бақылауға мүмкіндік береді.

А және А1 суреттерінде полистиролдың микропластикалық бөлшектері бастапқы күйінде көрсетілген. Бөлшектер тегіс беті және айқын контурлары бар сфералық пішінге ие. Бөлшектердің орташа диаметрі шамамен 998,67 нм құрайды, бұл жарықтың динамикалық шашырау әдісімен алынған мәліметтерге сәйкес келеді. Бөлшектер біркелкі өлшем мен морфологияны көрсетеді, фрагментация немесе агрегация белгілері жоқ, бұл олардың ерітіндідегі бастапқы тұрақтылығын растайды. Бұл деректер полистирол бөлшектерінің бастапқы күйдегі агрегацияға жоғары тұрақтылығын көрсетеді.



А, А1 –бастапқы бөлшектер; В, В1-10 минуттан кейін; с, С1, С1.1, С1.2 – 20 минуттық өндеуден кейін.

Сурет 20 - Суық плазмамен өндеуден бұрын және кейін полистирол микропластиктерінің (1 мкм) ТЭМ суреттері

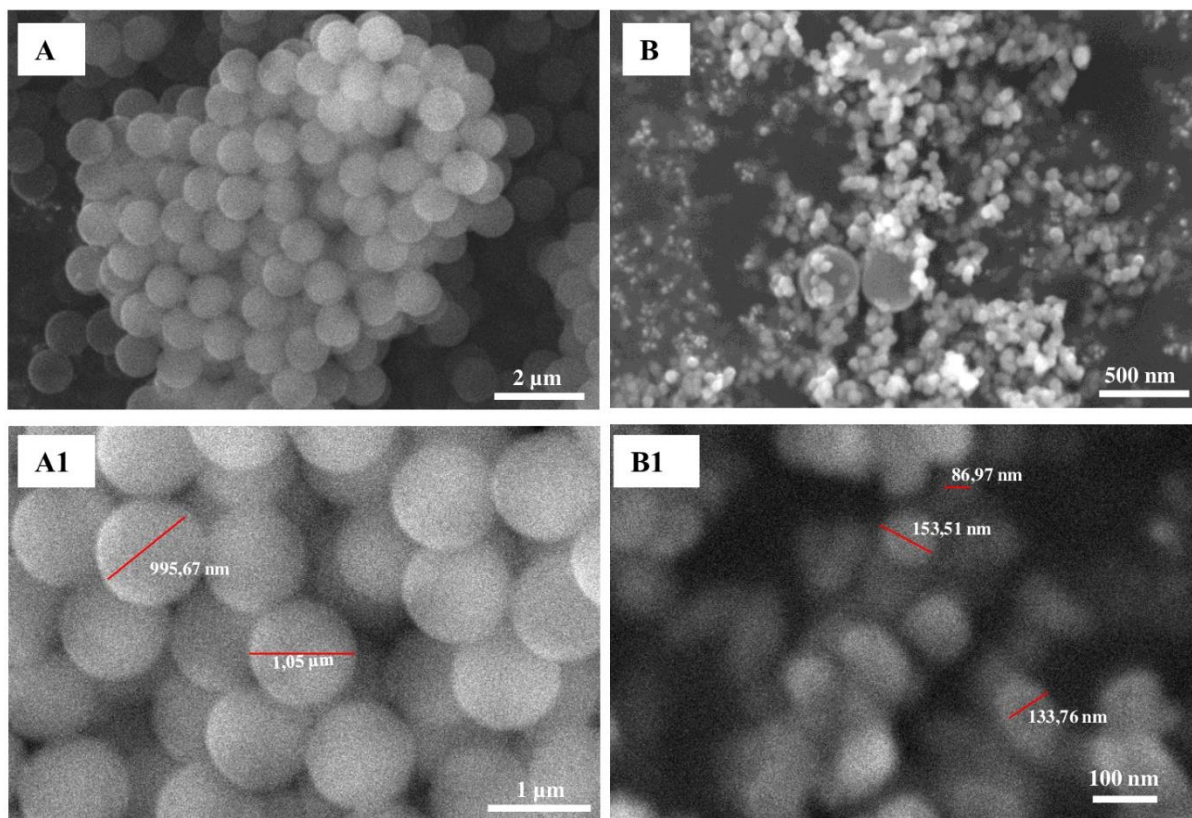
10 минуттық өңдеуден кейін В және В1 кескіндерінде көрсетілген бөлшектер морфологиясының өзгеруі байқалады. Бөлшектердің орташа диаметрі 291,46 нм-ге дейін азаяды, бұл полимерлі қабықтың ыдырау сатысы мен белсенді беткі эрозияны көрсетеді. В және В1 кескіндерінде бөлшектердің бетінен бөлінген ұсақ фрагменттер байқалады, бұл беттік фрагментация процесін растайды. Бұл өзгерістер суық плазманың бөлшектер бетімен белсенді әрекеттесуін көрсетеді, бұл полимер тізбектерінің деградациясын тудырады. Мүмкін, суық плазмада пайда болған Белсенді радикалдар бөлшектердің бетіндегі байланыстардың үзілуін бастайды, бұл ұсақ фрагменттердің бөлінуіне ықпал етеді.

Өңдеудің 20 минутынан кейін өзгерістер айқынырақ болады, бұл С, С1, С1.1 және С1.2 суреттерінде көрсетілген. Бөлшектердің сфералық пішіні бұзылады, бөлшектер біркелкі емес және кеуекті беті бар тұрақты емес пішінге ие болады. Бөлшектердің мөлшерінің айтарлықтай төмендеуі және диаметрі 41,65-тен 82,06 нм-ге дейінгі ұсақ фрагменттердің пайда болуы байқалады, бұл белсенді фрагментацияны растайды. С1 және С1.1 аймағында өлшемі шамамен 41,65 – 43,08 нм болатын ұсақ бөлшектердің болуы тіркелді, бұл полистиролдың наноөлшемді диапазонға өтуін көрсетеді.

С1.2 аймағында диаметрі 82,06 нм үлкен фрагменттер байқалады, бұл ұсақ бөлшектердің немесе тотыққан фрагменттердің коагуляциясын көрсетуі мүмкін. Бұл нәтижелер 20 минуттық өңдеуден кейін полимер матрицасының белсенді жойылып, ұсақ фрагменттер мен агломераттар түзілетіндігін растайды. Бұл суық плазманың полимер құрылымына белсенді әсер етіп, көміртегі-көміртек байланыстарының үзілуіне және нанофрагменттердің түзілуіне әкелетінін көрсетеді.

ТЭМ талдауларының нәтижелері 1 мкм полистирол микропластиктерін суық плазмамен өңдеу олардың морфологиясында айтарлықтай өзгерістерге әкелетінін көрсетеді. Процесс беттік эрозиядан басталып, белсенді фрагментацияға айналады және бөлшектердің наноөлшемді диапазонға өтуімен аяқталады. Бұл полимер тізбектерін бұзатын және ұсақ фрагменттердің пайда болуына ықпал ететін атомдық оттегі мен озон сияқты белсенді радикалдардың әсеріне байланысты. Бұл деректер полимерлердің ыдырауындағы суық плазманың жоғары тиімділігін растайды және микропластиктерді экологиялық таза қайта өңдеу үшін осы технологияны пайдалану мүмкіндігін растайды.

Сондай-ақ, суық плазманың әсерінен 1 мкм полистирол микропластиктерінің морфологиялық өзгерістерін зерттеу үшін СЭМ-талдау жүргізілді (сурет 19). Зерттеуге 20 минуттық суық плазмамен өңдеуден кейін бастапқы үлгілер мен үлгілерді талдау кірді. Алынған микрографтар ыдырау процесінде бөлшектердің бетінің пішінінің, өлшемінің және күйінің өзгеруін бақылауға мүмкіндік береді.



А, А1 – бастапқы бөлшектер В, В1 – 20 минуттық өндеуден кейін.

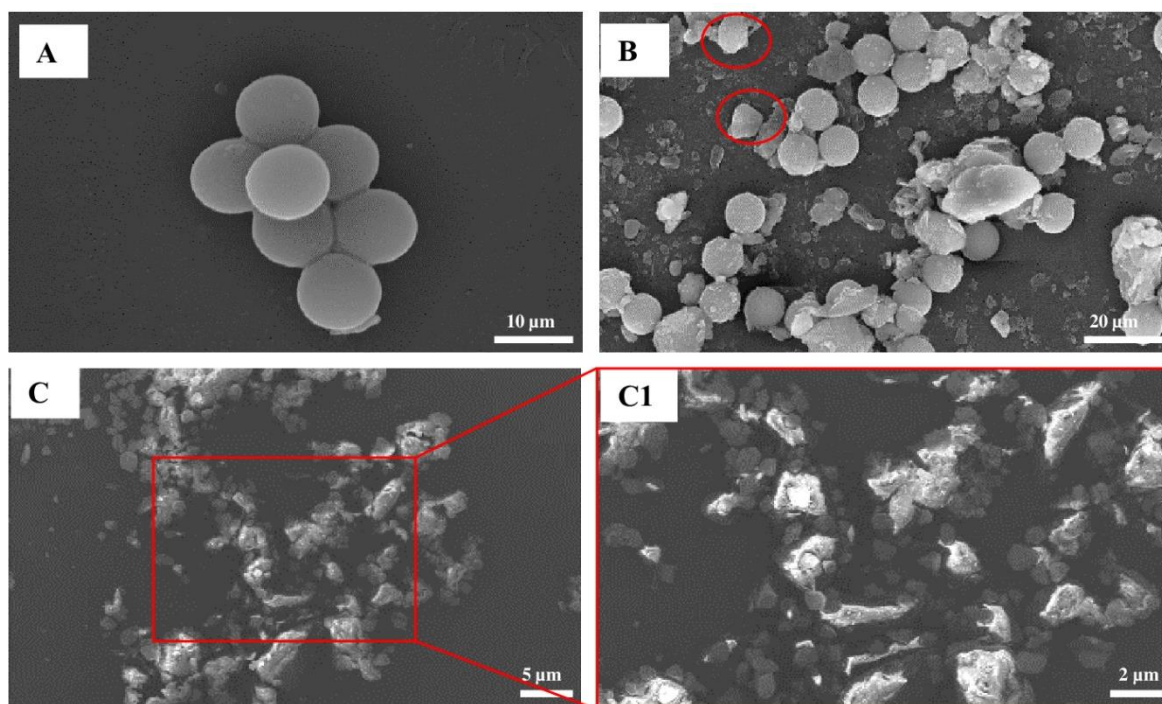
Сурет 21 - Суық плазмамен өндеуге дейінгі және кейінгі полистирол микропластиктерінің (1 мкм) СЭМ суреттері

А және А1 суреттерінде полистиролдың микропластикалық бөлшектері бастапқы күйінде көрсетілген. Бөлшектер тегіс беті бар сфералық пішінді, біркелкі өлшем мен морфологияны көрсетеді. Бөлшектердің орташа диаметрі 995,67 нм – 1,05 мкм, бұл зета-сизер әдісімен алынған мәліметтерге сәйкес келеді. Бөлшектер бір-біріне тығыз орналасқан, бірақ агрегация белгілері жоқ. Бөлшектердің беті тегіс және біркелкі, эрозия немесе зақымдану белгілері жоқ, бұл суық плазманың әсеріне дейін полимер матрицасының тұрақтылығын растайды. Бұл деректер бастапқы полистиролдың жоғары морфологиялық біртектілігі мен тұрақтылығымен, сондай-ақ полимер тізбектерінің бастапқы тұтастығын көрсететін агломераттар мен фрагменттердің болмауымен сипатталатынын растайды.

20 минуттық суық плазмалық өндеуден кейін В және В1 кескіндерінде көрсетілген бөлшектер морфологиясында айтарлықтай өзгерістер байқалады: бөлшектердің сфералық пішіні бұзылған, олар біркелкі емес бетке айналады, бұл полимер тізбектерінің белсенді фрагментациясы мен бұзылуын көрсетеді. Бөлшектердің беті кедір-бұдыр және кеуекті болады, бұл суық плазма тудыратын белсенді радикалдардың әсерінен терең эрозия мен деградацияны көрсетеді. Ұсақ бөлшектердің пайда болуымен бөлшектер мөлшерінің айтарлықтай төмендеуі байқалады: В1 аймағында диаметрі 86,97-ден 153,51 нм-ге дейінгі

фрагменттер байқалады, бұл полистиролдың наноөлшемді диапазонға өтуін көрсетеді. Диаметрі 133,76 нм болатын үлкен фрагменттер де байқалады, бұл ұсақ бөлшектердің агрегациясына немесе үлкен фрагменттердің ішінара бұзылуына байланысты болуы мүмкін. Сынған бөлшектердің айналасында ұсақ сынықтар мен шаң тәрізді фрагменттер көрінеді, бұл полимер тізбектерінің дисперсиясын және суық плазманың әсерінен олардың бөлшектенуін растайды. Бұл өзгерістер суық плазманың полимер матрицасымен белсенді әрекеттесуін көрсетеді, бұл бөлшектердің терең бұзылуына әкеледі. Бәлкім, атомдық оттегі мен озон сияқты белсенді радикалдардың әсерінен полимер тізбектеріндегі көміртек-көміртек байланыстарының үзілуі нанобөлшектер мен шаң тәрізді фрагменттердің пайда болуына әкеледі.

10 мкм полистирол микропластиктерінің морфологиялық өзгерістерін зерттеу үшін суық плазманың әсерінен СЭМ-талдау (сурет 29) жүргізілді. Зерттеуге 10 минут және 20 минут суық плазмамен өңдеуден кейін бастапқы үлгілер мен үлгілерді талдау кірді. Нәтижелер бөлшектердің өзгеру динамикасын бағалау үшін Nano-Sizer деректерімен салыстырылды. Алынған микрографтар ыдырау процесінде бөлшектердің бетінің пішінінің, өлшемінің және күйінің өзгеруін бақылауға мүмкіндік береді.



А-бастапқы бөлшектері; В -10 минуттық өңдеуден кейін, С1-20 минуттық өңдеуден кейін.

Сурет 22 - Полистирол микропластиктерінің (10 мкм) суық плазмамен өңдеуге дейінгі және кейінгі СЭМ суреттері

А суреті бастапқы күйінде 10 мкм полистиролдың микропластикалық бөлшектерін көрсетеді. Бөлшектер тегіс беті бар сфералық пішінді, біркелкі

өлшем мен морфологияны көрсетеді. Бөлшектердің орташа диаметрі шамамен 10 мкм құрайды, бұл жарықтың динамикалық шашырау әдісімен алынған мәліметтерге сәйкес келеді. Бөлшектер бір-біріне тығыз орналасқан, бірақ агрегация немесе фрагментация белгілері жоқ.

Бөлшектердің беті тегіс және біркелкі, эрозия немесе зақымдану белгілері жоқ, бұл суық плазманың әсеріне дейін полимер матрицасының тұрақтылығын растайды. 10 минуттық суық плазмамен өңдеуден кейін бөлшектер морфологиясында бастапқы өзгерістер байқалады, бұл в суретінде көрсетілген: бөлшектердің беті тегіс емес, кедір-бұдырлар байқалады, бұл суық плазма тудыратын белсенді радикалдардың әсерінен беттік эрозия процесінің басталуын көрсетеді. Кейбір аймақтарда сынықтар мен чиптер байқалады, бұл фрагментация кезеңін көрсетеді. В кескінінде жарықтар мен ақаулары бар жартылай бұзылған бөлшектер қызыл түспен белгіленеді, бұл полимер матрицасының бастапқы жойылуын растайды. Бұл өзгерістер суық плазманың бөлшектер бетімен белсенді әрекеттесуін көрсетеді, бұл полимер тізбектерінің деградациясын тудырады. Бәлкім, атомдық оттегі мен озон, гидроксил радикалдары сияқты белсенді радикалдар бөлшектердің бетіндегі байланыстарды үзіп, жарықтар мен ақаулардың пайда болуына ықпал етеді. 20 минуттық өңдеуден кейін өзгерістер айқынырақ болады, бұл С және С1 кескіндерінде көрсетілген: бөлшектердің сфералық пішіні толығымен бұзылады, бөлшектер біркелкі емес және кеуекті беті бар тұрақты емес пішінге ие болады. Бөлшектердің мөлшерінің айтарлықтай төмендеуі және ұсақ фрагменттердің пайда болуы байқалады, бұл белсенді фрагментацияны растайды. С1 аймағында Өлшемдері 1-ден 2 мкм-ге дейінгі ұсақ фрагменттердің болуы тіркеледі, бұл субмикрондық диапазонға өтуді көрсетеді. Бөлшектер айқын жиектері мен кедір-бұдырлары бар кеуекті құрылымға ие болады, бұл полимер тізбектерінің терең бұзылуын көрсетеді. С және С1 кескіндерінде ұсақ бөлшектердің агрегаттары байқалады, бұл бастапқы ірі бөлшектер жойылғаннан кейін фрагменттердің коагуляциясын көрсетеді. Бұл нәтижелер 20 минуттық өңдеуден кейін полимер матрицасының белсенді жойылып, ұсақ фрагменттер мен агломераттар түзілетіндігін растайды. Жарықтың динамикалық шашырау әдісі нәтижелері мынаны көрсетті: 10 минуттық өңдеуден кейін бөлшектердің орташа мөлшері >10 мкм-ден $7742,98 \pm 937,42$ нм-ге дейін төмендеді, бұл эрозияның бастапқы кезеңін белсенді фрагментациясыз растайды. 20 минуттық өңдеуден кейін бөлшектердің орташа мөлшері $1900,63 \pm 346,97$ нм-ге дейін азайды, бұл субмикрон диапазонына ауысуға сәйкес келеді және белсенді фрагментацияны растайды. СЭМ мен жарықтың динамикалық шашырау әдісінің деректері нәтижелердің дәйектілігін көрсетеді: алғашқы эрозия алғашқы 10 минутта байқалады, ал белсенді фрагментация 20 минуттық өңдеуден кейін басталады.

Қосымша зерттеу ретінде атомдық-күштік микроскопия (АКМ) әдісі қолданылды. Бұл әдіс арқылы плазмалық өңдеуге дейін және кейінгі полистирол бөлшектерінің беттік топографиясы талданды. Суреттен көрініп тұрғандай, бөлшектер сферикалық пішінге ие.

5 минуттық суық плазмамен өңдеуден кейін бөлшектердің пішіні сақталады. Дегенмен, плазмадан кейінгі беттің кедір-бұдырлығы 1.19-дан 1.91-ге дейін

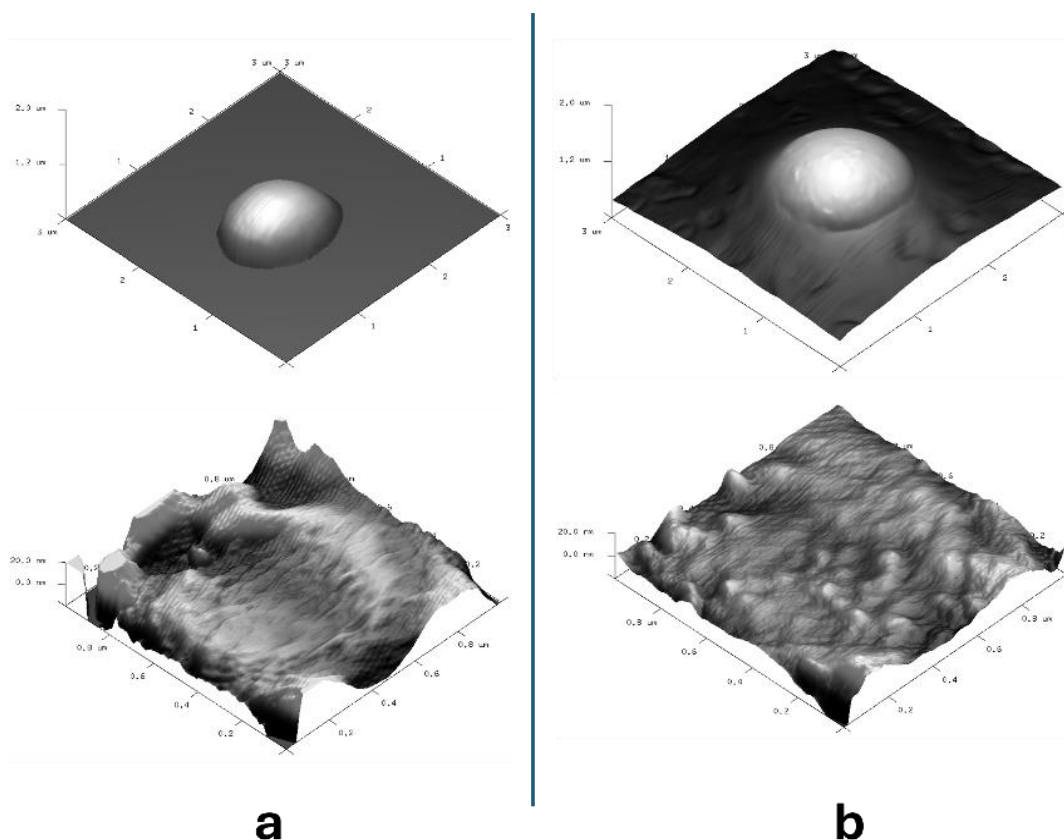
артады. Мұндай өзгеріс келесі факторларға байланысты болуы мүмкін:

1. Маринадтау әсері: суық плазмалық өңдеу көбінесе материалдың бетін маринадтауға әкеледі. Плазмада түзілетін энергетикалық иондар, электрондар мен радикалдар материалды бетінен физикалық түрде алып тастай алады, нәтижесінде шұңқырлар, ойықтар немесе беттің кедір-бұдырын арттыратын басқа да бұзушылықтар пайда болады.

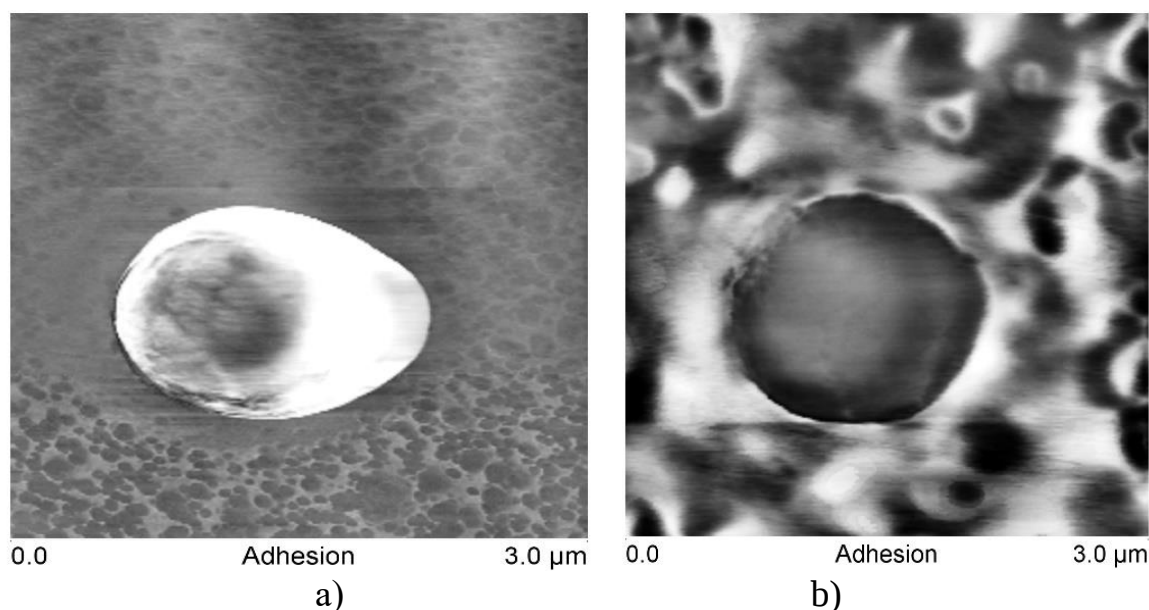
2. Бетті белсендіру: плазмалық өңдеу тотығу арқылы функционалдық топтарды енгізу арқылы бетті белсендіре алады. Бұл химиялық модификациялар беткі құрылымның өзгеруіне әкелуі мүмкін, бұл күрделі және өрескел бет морфологиясын тудырады.

3. Полимердің айқасуы және деградациясы: плазманың полимермен әрекеттесуі кейбір аймақтарда айқаспалы байланыстарды, ал басқаларында деградацияны тудыруы мүмкін. Тігіс бетті қатайтып, әртүрлі қаттылық аймақтарын жасай алады, бұл біркелкі емес оюға және кедір-бұдырдың жоғарылауына әкеледі.

Атомдық күш микроскопиясы әдісімен зерттелген екінші параметр-полистирен бөлшектерінің адгезиясы.



Сурет 23 – Полистирол микропластигінің бетінің топографиясы(а) суық плазмамен өңдеуден бұрын және (b) кейін



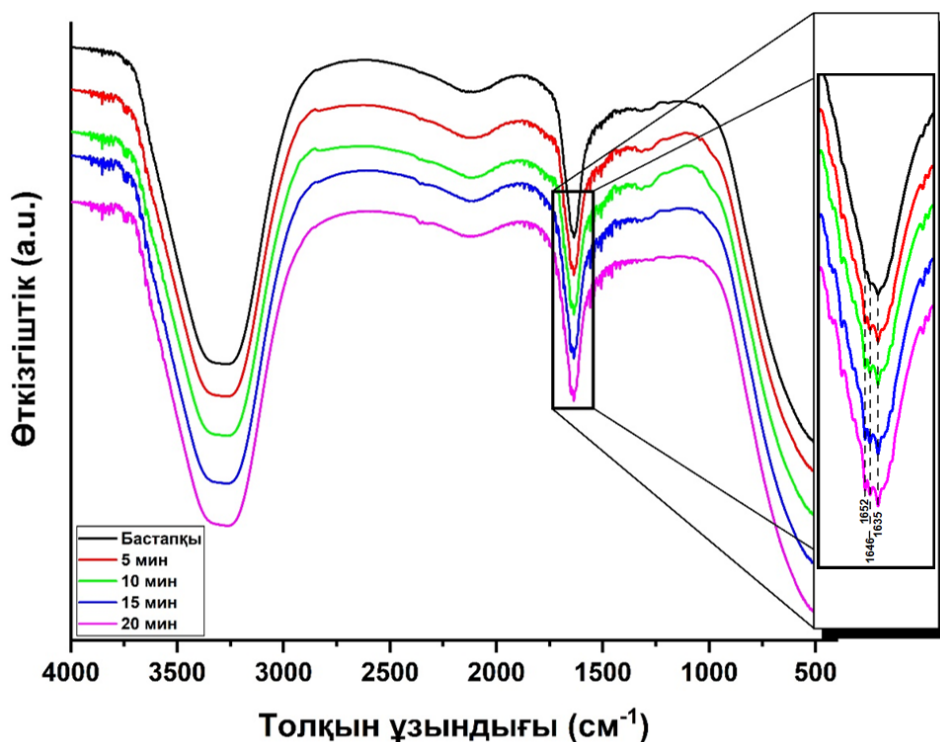
Сурет 24 - Полистирен бөлшектерінің адгезиясы, (a) суық плазмамен өңдеуден бұрын және (b) кейін

Табиғаты бойынша полистирол әдетте беттік энергиясы төмен, бұл бөлшектерді гидрофобты етеді. Осылайша, суық плазмамен өңделмеген микропластикалық бөлшектердің адгезиясы төмен болады. Суық плазмамен 5 минуттық өңдеуден кейін суреттегі өзгерістерді көруге болады.

Суық плазмалық өңдеу полистирен бөлшектерінің бетіне полярлы функционалды топтарды (мысалы, гидроксил, карбонил және карбоксил топтары) енгізеді. Бұл функционалды топтар полистирен бөлшектерінің гидрофильділігін арттырады, бұл слюданың гидрофильді бетімен байланыста күшті адгезияға әкеледі. Өңделген полистирен бөлшектері мен Слюда беті арасындағы жақсартылған өзара әрекеттесу өлшенген адгезия күштерінің жоғарылауына әкелуі мүмкін. Сонымен қатар, плазмалық өңдеу беттің кедір-бұдырлығына әкеледі, осылайша Слюда бетімен көбірек байланыс нүктелерін жасайды, бұл жоғары адгезия күштеріне әкелуі мүмкін.

3.2 Суық плазманың тотығу деструкциясы нәтижесінде микропластик фрагменттерінің дисперсиялануы мен ерітіндінің мөлдірлігінің өзгерісі

Суық плазманың әсерінен полистирол микропластикасының құрылымындағы химиялық өзгерістерді зерттеу үшін ИҚ-спектроскопиялық талдау жүргізілді (FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Спектрлер бастапқы үлгі үшін және 5, 10, 15 және 20 минуттық өңдеуден кейін алынды. Нәтижелер полимер матрицасындағы функционалды топтардың өзгеру динамикасын бағалауға және полимер тізбектерінің ыдырауын растауға мүмкіндік береді. ИҚ спектрлері суық плазмамен өңдеу уақытына байланысты 4000-500 см^{-1} диапазонында сипаттамалық сіңіру жолақтарының қарқындылығының өзгеруін көрсетеді. Негізгі өзгерістер келесі салаларда байқалады:



Сурет 25 - Суық плазмамен өңделген полистирол микропластиктерінің ИҚ спектрлері

3100-2800 cm^{-1} диапазоны: бензол сақиналарындағы (3100-3000 cm^{-1}) және алифатты С-Н (3000-2800 cm^{-1}) С-Н валенттік тербелістеріне сәйкес келетін тән сіңіру жолақтары. Өңдеу уақытының ұлғаюымен бұл жолақтардың қарқындылығының біртіндеп төмендеуі байқалады, бұл полистиролдың бүйірлік тізбектеріндегі С-Н байланыстарының үзілуін және ароматтысақиналардың деградациясын көрсетеді. 1600-1450 cm^{-1} диапазоны: 1604, 1592 және 1493 cm^{-1} аймағындағы жолақтар ароматты сақинадағы С=С валенттік тербелістеріне сәйкес келеді. Өңдеу уақыты ұлғайған сайын қарқындылықтың төмендеуі және жолақтың төменгі жиіліктер аймағына ауысуы байқалады, бұл ароматтысақиналардың ішінара жыртылуымен және тотыққан құрылымдардың пайда болуымен байланысты. 1640-1592 cm^{-1} аймағындағы жолақтардың сдысуы карбонил (С=О) топтарының түзілуін көрсетеді, бұл белсенді радикалдардың әсерінен полимер матрицасының тотығуын растайды. 1200-900 cm^{-1} диапазоны: бұл диапазондағы сіңіру жолақтары бензол сақиналарындағы С-Н деформациялық тербелістеріне және алкил топтарындағы С-Н тербелістеріне сәйкес келеді. Өңдеу уақытының ұлғаюымен қарқындылықтың айтарлықтай төмендеуі байқалады, бұл полистиролдың бүйір тізбектерінің бұзылуын көрсетеді. Сондай-ақ, 1100-1000 cm^{-1} аймағында жаңа жолақтар пайда болады, олар көміртегі тізбектерінің тотығуын көрсететін С-О-С және С-oh топтарының түзілуімен байланысты болуы мүмкін. 900-600 cm^{-1} диапазоны: бұл диапазондағы жолақтар ароматтысақинадағы С-Н деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді. Бұл жолақтардың қарқындылығының біртіндеп төмендеуі байқалады, бұл полимер матрицасындағы ароматтықұрылымдардың

бұзылуын растайды. $700-650\text{ см}^{-1}$ аймағында жаңа жолақтардың пайда болуы тотыққан құрылымдардың пайда болуын көрсетеді.

Суық плазмамен өндеуден кейін полистиролдың ИҚ спектрлерінде 1652 , 1646 және 1635 см^{-1} шыңдарының пайда болуы полимер матрицасының тотығуымен және ароматтысақиналардың бұзылуымен байланысты жаңа функционалды топтардың пайда болуын көрсетеді. Бұл шыңдар сәйкес келеді: карбонил топтары (C=O), 1652 см^{-1} және 1646 см^{-1} – бұл шыңдар карбонил топтарының (C=O) пайда болуын көрсетеді, бұл бүйірлік тізбектердің тотығуын және полимер тізбегіндегі көміртек-көміртек байланыстарының үзілуін көрсетеді [133]. Ықтимал құрылымдар: кетондар (R-CO-R') – кетондардың түзілуі бүйірлік тізбектердегі қайталама көміртектердің тотығуымен мүмкін. Альдегидтер (R-CHO) – альдегид топтарының түзілуі соңында C=O түзу үшін тізбектің үзілуін көрсетеді. Амидтер (R-CO-NH-R') – амидтік топтардың пайда болуы плазмадағы азотты белсенді түрлермен (мысалы, NO_x) әрекеттесу жағдайында мүмкін болады.

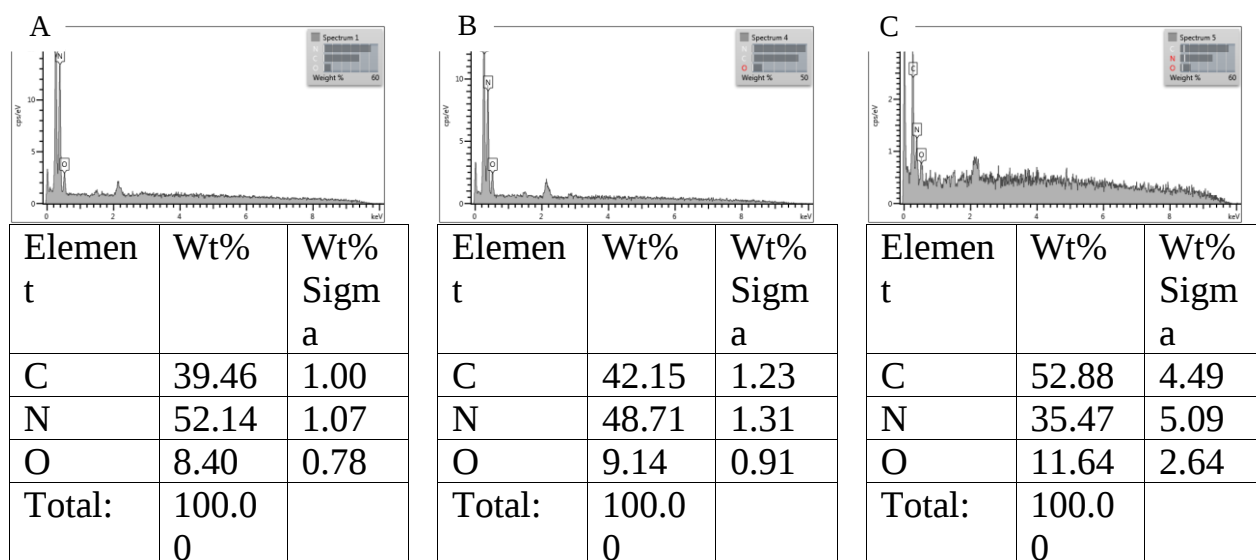
α , β -қанықпаған карбонил қосылыстары (C=C-C=O): 1635 см^{-1} – Берілген шың ароматтысақиналардың жартылай үзілуі және қос байланыстың конъюгаттық жүйесінің пайда болуы кезінде пайда болатын α , β -қанықпаған карбонил қосылыстарының түзілуін көрсетеді. Ықтимал құрылымдар: α , β -қанықпаған кетондар (R-CO-CH=CH-R') – бұл қосылыстардың түзілуі ароматтысақиналардың деградациясын, содан кейін тотығуды көрсетеді. α , β -қанықпаған альдегидтер (R-CHO-CH=CH-R') – үзілген тізбектердің соңында альдегид топтарының пайда болуы [134-136].

Бұл шыңдардың пайда болуы белсенді радикалдардың (мысалы, атомдық оттегі, озон және басқа белсенді түрлер) әсерінен полистирол құрылымындағы ароматтысақиналардың ішінара бұзылуын растайды. Бұл карбонилді және α , β -қанықпаған қосылыстар түзу үшін бензол сақиналарындағы байланыстардың C=C үзілуімен бірге жүреді. $1600-1450\text{ см}^{-1}$ аймағында тән ароматты C=C жолақтарының қарқындылығының төмендеуі ароматтысақиналардың жойылуын растайды.

Суық плазмада түзілетін белсенді радикалдар (O , O и және $\text{OH}\cdot$) тотығуды бастау үшін бүйірлік тізбектер мен ароматты сақиналарға шабуыл жасайды. Бастапқыда пероксидті радикалдар түзу үшін бүйірлік тізбектердегі C-H байланыстары үзіледі. Әрі қарай тотығу карбонил топтарының (кетондар, альдегидтер) түзілуіне және α , β -қанықпаған құрылымдар түзу үшін ароматтысақиналардың жарылуына әкеледі.

Бұл нәтижелер полистиролдың ыдырауындағы суық плазманың тиімділігін растайды және микропластиктерді экологиялық таза қайта өндеу үшін осы технологияны пайдалану перспективасын көрсетеді.

Суық плазма әсерінен бұрын және одан кейін меламинамді шайыр микропластиктерінің химиялық құрамын анықтау үшін энергетикалық дисперсиялық рентгендік талдау (ЭДТ) жүргізілді. Алынған мәліметтер плазмалық өндеуден туындаған элементтік құрамның өзгеру динамикасын көрсетеді.



А – бастапқы, В – 5 мин, С – 20 мин.

Сурет 26 – Микропластиктердің ыдырауына суық плазмамен әсер етуге дейінгі және кейінгі ЭДТнәтижелері

Бастапқы күйде меламина шайырлы микропластиктердің құрамында 39,46% көміртегі, 52,14% азот және 8,40% оттегі бар, бұл олардың химиялық құрылымын көрсетеді, меламина шайырға тән нитрил және амид топтары 5 минуттық салқын плазма әсерінен кейін тотығу процестері 9% төмендеді. d-ден 48,71%-ға дейін, құрамында азот бар функционалдық топтардың жойылуын көрсетеді; Көміртектің 42,15%-ға дейін артуы көміртекті құрылымдардың түзілуімен байланысты. 20 минуттық өңдеуден кейін оттегі мөлшері тотыққан өнімдердің белсенді түзілуін көрсететін 11,64%-ға дейін өсті, ал азот полимерлі матрицаның бұзылуына байланысты 35,47%-ға дейін төмендеді, ал көміртегі құрамында көміртегі бар фрагменттердің концентрациясы есебінен көміртегі 52,88%-ға жетті.

Суық плазмаға әсер ету уақытының ұлғаюымен оттегінің мөлшері артады, бұл тотығу процестерінің күшеюін көрсетеді. Азот мөлшерінің төмендеуі құрамында азот бар топтардың бұзылуын және полимер матрицасының құрылымдық тұтастығының жалпы төмендеуін көрсетеді. Көміртектің үлес салмағының артуы көміртекті қалдықтар сияқты жаңа құрылымдық элементтердің пайда болуымен және полимер байланыстарының бұзылуымен байланысты.

3.3 Сулы ортада суық плазма көмегімен полистирол микропластиктерінің тотығуы және минерализациялану жолдары

Полистирол (PS) — бұл стирол негізіндегі термопластикалық ароматты полимер. Оның биологиялық ыдырауға төзімділігі оны қоршаған ортада микропластик түрінде ерекше қауіпті етеді. Суық плазма, әсіресе су ортасында, оны ыдыратуда өте тиімді құрал болып табылады, себебі ол жоғары реакциялық

кабілетті оттегі мен сутегінің белсенді түрлерін түзеді.

Кесте 11 - Суық плазма реакторында түзілетін реакциялық белсенді түрлер

Компонент	Атауы
•ОН	Гидроксил радикалы (өте белсенді)
¹ O ₂	Синглетті оттегі
O ₃	Озон
O•	Атомарлық оттегі
H ₂ O ₂	Сутегі асқыноттығы
e ⁻	Жоғары энергиялы электрондар
UV	Ультракүлгін сәуле
H•	Сутек атомы
HO ₂ •	Гидропероксил радикалы

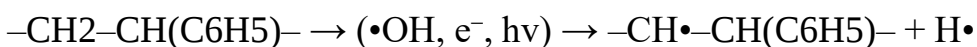
Полистирол микропластиктерінің суық плазмада ыдырау механизмінің сатылары:

1-саты: Полимердің механикалық және термиялық тұрақсыздануы

Плазма әсерінен микрополистирол бетінде химиялық және физикалық өзгерістер орын алады: полимердің құрылымы жұмсарады, жарықтар түзіледі. Бұл процестер молекулалық қозғалысты арттырып, макромолекулалар арасындағы байланыстарды әлсіретеді, нәтижесінде реакциялық белсенді орталықтар реактивті бөлшектер үшін қолжетімді бола түседі.

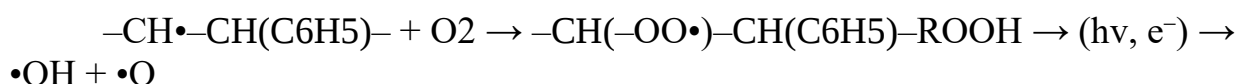
2-саты: Инициация – радикалдардың түзілуі

Гидроксильді радикалдар (•ОН), жоғары энергиялы электрондар (e⁻) және ультракүлгін фотондар (hν) полимер тізбегінің сутек атомын үзіп алады. Нәтижесінде, стиролдың бүйір тізбегінде орналасқан бензил радикалы түзіледі. Бұл радикал ароматты сақинаның резонанстық тұрақтандыруы арқасында салыстырмалы түрде тұрақты.



3-саты: Радикалдардың оттегімен тотығуы

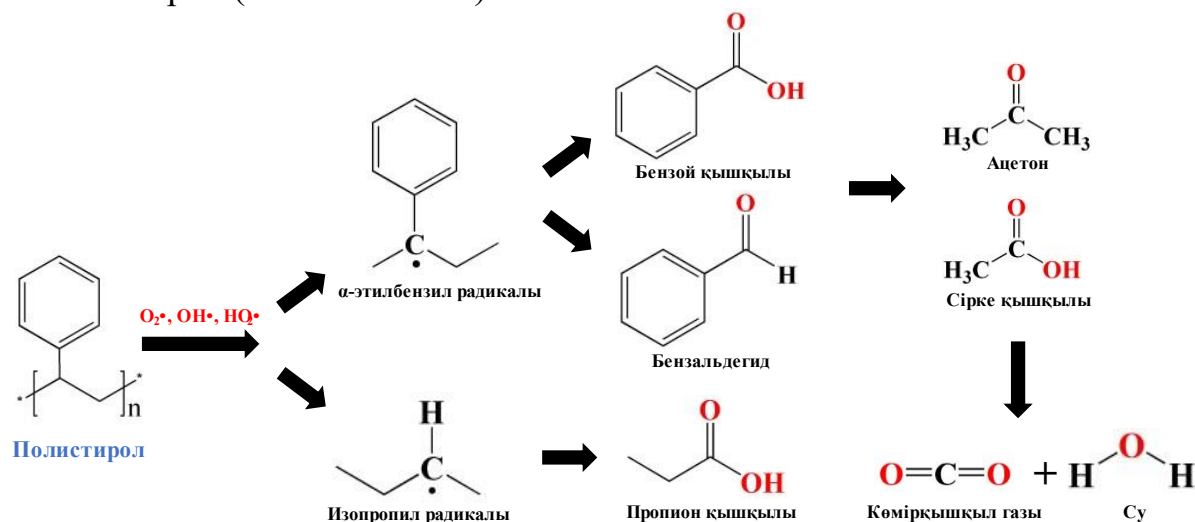
Ауада немесе суда еріген оттегі бензил радикалымен әрекеттесіп, пероксид радикалын түзеді. Бұл аралық қосылыс одан әрі гидропероксидке айналып, ультракүлгін сәуле немесе электрондар әсерінен ыдырап, жоғары реакциялық қабілетке ие •ОН және •О радикалдарын түзеді. Бұл радикалдар келесі сатыларда органикалық молекулалардың терең тотығуына ықпал етеді. •ОН радикалы бүйірлік –CH₂– тобына шабуыл жасайды: α-этилбензил радикалының түзілуі



4-саты: Аралық қосылыстардың түзілуі

Тотығу процестері нәтижесінде микрополистиролдан бірқатар органикалық молекулалар бөлінеді. α -этилбензил радикалы оттегімен әрекеттесіп келесі қосылыстарды түзеді. Бұлар: альдегидтер (мысалы, бензальдегид), карбон қышқылдары және қос байланыстары бар ароматты мономерлер.

- Бензальдегид (C_6H_5-CHO)
- Бензой қышқылы (C_6H_5-COOH)
- Стирол ($C_6H_5-CH=CH_2$)



27-сурет . Полистирол микропластиктерінің суық плазмада ыдырау механизмі

5-саты: Ароматикалық сақинаның толық тотығуы

Пероксидтермен және $\bullet OH$, O_3 сияқты күшті тотығу агенттерімен әсер еткенде ароматикалық сақинаның гидроксилденуі және үзілуі жүреді. Қалған бүйірлік фрагменттер мен алкил топтары изопропил радикалдарына айналып, тотығу арқылы келесі өнімдер береді. Бұл процесте қарапайым құрылымды, төмен молекулалық органикалық қышқылдар түзіледі

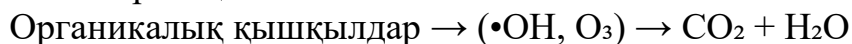
Негізгі өнімдер:

- Құмырсқа қышқылы ($HCOOH$)
- Сірке қышқылы (CH_3COOH)
- Қымыздық қышқылы ($HOOC-COOH$)

6-саты: Минерализация

Ацетаттар мен кіші қышқылдар әрі қарай тотығу арқылы толық минерализацияға ұшырайды. Түзілген органикалық қышқылдар суық плазмадағы $\bullet OH$ және озон әсерінен одан әрі тотығып, бейорганикалық өнімдерге — көмірқышқыл газы мен суға дейін толық ыдырайды. Бұл микропластиктің толық минерализациясын білдіреді [137-140].

Жалпы реакция:



Жүргізілген зерттеу полистирол микропластиктерінің сулы ортада суық плазмамен өңделуі нәтижесінде қоршаған ортаға қауіптілігі төмен минералдық қосылыстарға дейін ыдырай алатынын көрсетті.

3.4 Плазмалық өңделген микропластиктің ыдырау өнімдерін наноқұрылымды активтелген көмір арқылы адсорбциялық тазалау механизмі

Суық плазмалық өңдеуден кейін түзілген микропластикалық ыдырау өнімдерінен суды тазарту тиімділігін зерттеу үшін КҚ БКнан және ГЖҚ БКнан БК пайдаланылды. БК-лердің бұл түрлері олардың жоғары кеуектілігіне, дамыған спецификалық бетінің ауданына және органикалық және бейорганикалық ластаушы заттардың адсорбциясына ықпал ететін белсенді функционалдық топтардың болуына байланысты таңдалды.

Зерттеудің мақсаты судан суық плазмалық өңдеуден кейін микропластиктерді және олардың ыдырау өнімдерін толық тазартуға БК-лердің тиімділігін бағалау болып табылады. Тәжірибелерді жүргізу үшін келесі материалдар пайдаланылды:

- Кокос қабығынан белсендірілген көмір (КҚ БК)
- Грек жаңғақ қабығынан белсендірілген көмір (ГЖҚ БК)
- Микропластиктердің үлгілік ерітіндісі (өлшемі 1 мкм полистирол)

Тәжірибелер алдында БК үлгілері тазартылған сумен мұқият жуылды және ықтимал қоспалар мен қалдық ылғалды кетіру үшін 105 ° С температурада 12 сағат бойы кептірілді. Содан кейін көміртекті материалдар 100-200 мкм диапазонында біркелкі бөлшектердің өлшемін қамтамасыз ету үшін бөлшектелді. Эксперименттік зерттеулер екі түрлі адсорбция режимінде жүргізілді: статикалық және динамикалық.

Статикалық жағдайда сорбция 250 мл шыны колбаларға 100 мл микропластиктердің үлгілік ерітіндісін (концентрациясы 1 ppm) қосу арқылы жүргізілді, содан кейін 0,1 г БК қосылды. Алынған суспензия 24 сағат бойы 150 айн/мин жылдамдықпен шайқағышта үнемі араластыра отырып, 25°С температурада ұсталды.

Динамикалық режимде сорбция ұзындығы 20 см және диаметрі 1 см, 2 г алдын ала ылғалдандырылған БК-мен толтырылған шыны колонканы қолдану арқылы жүргізілді. Микропластиктің үлгілік ерітіндісі көмірдің кеуекті құрылымы арқылы өтудің барлық уақытында ластанған ерітіндінің сорбентпен жанасуын қамтамасыз ете отырып, сорбциялық колоннадан 2 мл/мин жылдамдықпен өтті.

Зерттеу БК-дің екі түрі – КҚ БК мен ГЖҚ БК үшін адсорбция тиімділігін салыстырмалы талдауға және әртүрлі адсорбция жағдайларының (статикалық және динамикалық) ластаушы заттарды жою тиімділігіне әсерін бағалауға бағытталған. Сонымен қатар, адсорбциялау механизмдері адсорбцияға дейін және одан кейінгі сорбенттердің текстуралық және құрылымдық

сипаттамаларын анықтауға мүмкіндік беретін физикалық-химиялық әдістер кешенін қолдану арқылы зерттелді.

- БК-дің текстуралық сипаттамаларын зерттеуге арналған төмен температуралы азотты адсорбциялық-десорбциялық әдіс (БЕТ, Ленгмюр моделі, Дубинин-Радушкевич әдісі, Харкинс-Юра т-карталау (Т-Плот) әдісі) .

- Адсорбция процесіне қатысатын функционалдық топтарды талдау үшін Фурье түрлендіру инфрақызыл (FTIR) спектроскопиясы .

- Көмірлердің термиялық тұрақтылығын зерттеу және адсорбцияланған микропластикалық ыдырау өнімдерінің мөлшерін анықтау үшін термогравиметриялық талдау (ТГА) .

- Сорбцияға дейін және одан кейінгі БК беттік ауданының морфологиялық өзгерістері зерттелу үшін санерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) арқылы талданды .

- Микропластиктерді жою тиімділігін бағалауға мүмкіндік беретін сорбцияға дейін және одан кейінгі ерітіндінің лайлануын сандық бағалауға арналған турбидиметриялық талдау (NTU).

Бұл әдістерді қолдану микропластиктерді және олардың ыдырау өнімдерін БК-лермен адсорбциялау механизмдерін жан-жақты бағалауға, сондай-ақ суды тазартудың ең тиімді шарттарын анықтауға мүмкіндік берді.

Судан микропластиктерді жою тиімділігін сандық бағалау үшін NTU (Нефелометриялық лайлану бірліктері) үлгілерінің лайлылығын өлшеуге негізделген турбидиметриялық әдіс қолданылды. Бұл әдіс белсендірілген ГЖҚ БК көміртегі және КҚ БК көміртегі арқылы сорбцияға дейін және кейін үлгілердегі жарықтың шашырауын өлшеу арқылы суды тазарту дәрежесін анықтауға мүмкіндік береді.

Кесте 12 - белсендірілген ГЖҚ БК және КҚ БК көміртегілеріндегі микропластиктерді сорбциялау алдында және одан кейінгі судың лайлылығының (NTU) өзгеруі

NTU (бұлдырлық)	Судың сапасы	үлгілері			
		сорбцияға дейін (ГЖҚ)	сорбциядан кейін (ГЖҚ)	сорбцияға дейін (КҚ)	сорбциядан кейін (КҚ)
< 0,1 NTU	Өте таза су	-	-	-	-
0,1 – 1 NTU	Өте жақсы сапа	-	0,87±0,03	-	0,75 ± 0,02
1 – 5 NTU	Қолайлы сапа	-	-	-	-
5 – 10 NTU	Сапасы төмен	5,3±0,11	-	5,3±0,11	-
10 – 50 NTU	Лас су	-	-	-	-

Турбидиметрия әдісі белсендірілген ГЖҚ БК және КҚ БК

көміртегілеріндегі микропластикалық сорбцияның тиімділігін бағалау үшін қолданылды. Сорбцияға дейінгі судың бастапқы күйі $5,3 \pm 0,11$ NTU лайлылығымен сипатталды, бұл судың төмен сапасына сәйкес келеді (5–10 NTU диапазоны). Ерітінділердің жоғары лайлылығы судың ластануын және тиімді сорбцияның қажеттілігін растайтын суспензиялы микропластикалық бөлшектердің айтарлықтай мөлшерін көрсетеді.

Белсендірілген ГЖҚ БК көміртегіне сорбциялаудан кейін лайлану $0,87 \pm 0,03$ NTU-ға дейін төмендеді, бұл «өте жақсы су сапасы» санатына (0,1-1 NTU) сәйкес келеді. Бұл осы сорбенттің микропластикалық ластаушы заттарды кетірудегі жоғары тиімділігін растайды, бұл ретте тоқтатылған бөлшектердің көпшілігі адсорбцияланады.

Белсендірілген КҚ БК көміртегіне сорбциялаудан кейін судың лайлылығы $0,75 \pm 0,02$ NTU-ға дейін төмендеді, бұл да «өте жақсы су сапасына» (0,1-1 NTU) сәйкес келеді. ГЖҚ-мен салыстырғанда сәл төмен лайлылық мәні КҚ БКнан БК-ді сорбциялаудың біршама жоғары тиімділігін көрсетеді, бұл оның дамыған микрокеуектілігі мен жоғары меншікті бетінің ауданына байланысты болуы мүмкін.

Салыстырмалы талдау БК-дің екі түрі де микропластиктерді жоюда жоғары тиімділікті көрсетті, судың бұлдырлығын $5,3 \pm 0,11$ NTU-дан 1 NTU-дан төменге дейін төмендетеді, бұл «өте жақсы су сапасы» деңгейіне қол жеткізілгенін көрсетеді. Дегенмен, КҚ ГЖҚ-мен салыстырғанда сәл жақсырақ сорбциялық қабілетін көрсетті, бұл кеуекті құрылымдағы және осы көміртекті сорбенттердің меншікті бетіндегі айырмашылықтарға байланысты болуы мүмкін. Динамикалық жағдайларда КҚ БК көміртегі ұсақ микропластикалық бөлшектерді жоюда тиімдірек болуы мүмкін, ал ГЖҚ БК көміртегі үлкенірек ластаушы фрагменттерге қолайлы болуы мүмкін.

Алынған нәтижелер турбидиметриялық әдіс (NTU) су ортасындағы микропластикалық ластаушы заттардың сорбциялық тиімділігін бақылаудың сенімді құралы екенін растайды. Жаңғақ пен КҚ БКнан алынған БК судың бұлдырлығын төмендетуде тиімді екенін дәлелдеді, бұл олардың микропластиктерді жою үшін суды тазарту процестерінде пайдаланудың жоғары әлеуетін растайды. КҚ БК көміртегінің біршама жоғары тиімділігі оның жоғары меншікті бетінің ауданына және дамыған микрокеуектілігіне байланысты болуы мүмкін, бұл оны сорбциялық суды тазарту технологияларында пайдалану үшін қолайлы етеді.

Микропластиктердің динамикалық және статикалық сорбциясының жаңғақ қабықшасының БК-інің текстуралық қасиеттеріне әсерін бағалау үшін кеуекті құрылымның негізгі параметрлері БЭТ (Брунауэр-Эмметт-Теллер) әдісі, Лангмюр моделі, Дубинин-Радушкевич (ДР) әдісі және Харт-П әдісімен есептелді. Бұл зерттеулер сорбция түріне және микропластиктердің ыдырау өнімдерімен әрекеттесу механизміне байланысты көмірдің меншікті бетінің, кеуек көлемінің және құрылымдық ерекшеліктерінің өзгеруін сипаттауға мүмкіндік береді. Микропластиктерді сорбциялаудан бұрын және одан кейінгі белсенді ГЖҚ БК көміртегінің текстуралық сипаттамаларының өзгеруін талдау төмен температуралы азотты адсорбциялық-десорбциялық әдіспен жүргізілді.

Кеуекті құрылымның негізгі параметрлері бағаланды, оның ішінде БЭТ әдісі, Ленгмюр моделі, Дубинин-Радушкевич (ДР) әдісі, сондай-ақ жалпы және микрокеуекті кеуек көлемі және орташа кеуек диаметрі арқылы меншікті бет ауданы. Бастапқы БК-ді динамикалық және статикалық сорбциядан кейінгі үлгілермен салыстыру микропластиктердің көміртекті сорбенттермен әрекеттесу механизмдеріндегі айырмашылықтарды анықтауға мүмкіндік берді.

Кесте 13 - Микропластикалық сорбцияға дейін және одан кейінгі ГЖҚ БК БК-дің құрылымдық сипаттамаларының өзгеруі

Параметр	Сорбция алдында (ГЖҚ-дан БК)	Микропластиктерді динамикалық сорбциялаудан кейін	Азайды (%)	Микропластиктердің статикалық сорбциясынан кейін	Азайды (%)
Меншікті бет ауданы (БЭТ, м ² /г)	1816,9	1306,4	-28	1458.4	-19
Меншікті бет ауданы (Лэнгмюр үлгісі, м ² /г)	2548,0339	1481,4988	-41	1658.9	-34
Микрокеуекті бет (Дубинин-Радушкевич (ДР) әдісі), м ² /г)	1831,7	1451,1	-20	1626.3	-11
Сыртқы беті (Т - Plot, м ² /г)	150,6	38,1	-74	44.5	-70
Кеуектің жалпы көлемі (см ³ /г)	0,9	0,5	-40	0,6	-33
Микрокеуекті көлем (Харкинс – Юра т-графикалық әдісі, см ³ / г)	0,7	0,4	-35	0,5	-28
Кеуектің орташа диаметрі (БЭТ, нм)	1,9	1,6	-17	1,6	-17

БЭТ әдісі бойынша меншікті бетінің ауданы сорбциядан кейін айтарлықтай төмендеді: динамикалық сорбциямен 1816,91 м²/г-ден 1306,49 м²/г дейін (28,08% төмендеу) және статикалық сорбциямен 1458,49 м²/г (19,75%-ға төмендеу). Бұл микропластиктердің ыдырау өнімдерімен кеуектердің бітелуін растайды, ал динамикалық жағдайда кеуектердің бітелуі айқынырақ болады, бұл сорбент бетінде қабық түзетін қосылыстардың жиналуымен түсіндіріледі.

Ұқсас тенденция Ленгмюр үлгісінің көмегімен меншікті бет ауданын есептеу кезінде байқалады, мұнда динамикалық сорбция $2548,03 \text{ м}^2/\text{г}$ -дан $1481,50 \text{ м}^2/\text{г}$ (41,87%) дейін, ал статикалық сорбция $1658,96 \text{ м}^2/\text{г}$ (34,91%) дейін төмендеуіне әкелді. Бұл көмірдің газ молекулаларын ұстау қабілетіне микропластикалық адсорбцияның күшті әсерін көрсетеді. Динамикалық жағдайларда кеуектер ыдырау өнімдерінің қабықшаларымен ішінара бітеліп қалады, ал статикалық жағдайда сорбцияланған қосылыстар кеуектер ішінде тереңірек таралады, бітелуді азайтады.

Дубинин-Радускевич (ДР) әдісі бойынша микрокеуекті бет те төмендеді, бірақ аз дәрежеде: динамикалық сорбциямен $1831,80 \text{ м}^2/\text{г}$ -ден $1451,06 \text{ м}^2/\text{г}$ дейін (20,80%) және сорбциямен $1626,37 \text{ м}^2/\text{г}$ (11,20.0%) дейін. Бұл динамикалық жағдайларда микрокеуектер адсорбция өнімдерімен күштірек блокталғанын растайды, статикалық жағдайдан айырмашылығы, сорбцияланған заттар көмірдің ішінде айқын агрегациясыз біркелкі таралады.

Динамикалық сорбция $150,69 \text{ м}^2/\text{г}$ -дан $38,18 \text{ м}^2/\text{г}$ дейін (74,67%), ал статикалық сорбция $44,52 \text{ м}^2/\text{г}$ дейін (70,67%) төмендеуіне әкелетін Харкинс-Джура t-Plot әдісі арқылы сыртқы бетінде ерекше айқын өзгерістер тіркелді. Сыртқы бетінің айтарлықтай азаюы, әсіресе динамикалық жағдайда қабық түзілуінің болуын растайтын, кеуектерге кіре берістердегі адсорбцияланған ыдырау өнімдерінің конденсациясымен түсіндіріледі.

Сорбциядан кейін жалпы кеуек көлемі де айтарлықтай төмендеді: динамикалық сорбция кезінде $0,9 \text{ см}^3/\text{г}$ -ден $0,5342 \text{ см}^3/\text{г}$ (40,81%) дейін және статикалық сорбция кезінде $0,6 \text{ см}^3/\text{г}$ (33,41%) дейін. Бұл өзгерістер микропластиктердің ыдырау өнімдерімен саңылаулардың ішінара бітелуін көрсетеді, ал динамикалық жағдайда қосылыстардың конденсациясы кеуектерге кіре берісте орын алып, олардың әрі қарай толтырылуына кедергі келтіреді.

Харкинс-Юра t-картасында әдісі бойынша микрокеуек көлемі де айтарлықтай төмендеді: динамикалық сорбция үшін $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$ -ден $0,4 \text{ см}^3/\text{г}$ (35,73%) дейін және статикалық сорбция үшін $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ (28,22%) дейін. Бұл динамикалық жағдайда сорбцияланған молекулалардың кеуек бетінде жинақталуын растайды, ал статикалық жағдайда сорбцияланған заттар микрокеуекті құрылымға тереңірек еніп, бітелу әсерін азайтады.

БЭТ әдісі бойынша саңылаулардың орташа диаметрі динамикалық жағдайларда $1,9 \text{ нм}$ -ден $1,6 \text{ нм}$ -ге (17,70%) және статикалық жағдайларда $1,6 \text{ нм}$ -ге (17,08%) төмендеді. Кеуектердің тарылуы адсорбцияланған ыдырау өнімдерінің жиналуын көрсетеді, ал динамикалық жағдайда бұл процесс кеуектер қабырғаларында пленкалардың конденсациялануына байланысты айқынырақ болады.

Динамикалық сорбция беттің меншікті ауданы мен кеуек көлемінің айқынырақ төмендеуіне әкеледі, бұл қабық түзетін ыдырау өнімдерінің жиналуын және кеуектердің бітелуін көрсетеді. Статикалық сорбция кеуекті құрылымды жақсы сақтайды, өйткені сорбцияланған молекулалар бетінде конденсацияланбай, көміртегі матрицасына енеді. Ең үлкен өзгерістер сыртқы бетінде (Харкинс-Юра t-картасында) тіркеледі, бұл адсорбцияланған молекулалардың кеуектерге кіреберістерде жинақталуын растайды.

Микропластиктерді сорбциялауға дейін және одан кейінгі белсендірілген КҚ БК көміртегінің текстуралық сипаттамаларын талдау сорбенттің кеуекті құрылымына динамикалық және статикалық адсорбцияның әсерін анықтауға мүмкіндік берді.

Кесте 14 - Микропластикалық сорбцияға дейін және одан кейінгі КҚ БК құрылымдық сипаттамаларының өзгеруі

Параметр	Сорбция алдында (КҚ-дан БК)	Микропластиктерді динамикалық сорбциялаудан кейін	Азаяуы (%)	Микропластиктердің статикалық сорбциясынан кейін	Азаяуы (%)
Меншікті бет ауданы (БЭТ, м²/г)	200,8	130,6	-34	145,8	-27
Меншікті бет ауданы (Лангмюр үлгісі, м²/г)	365,2	249,5	-31	27,3	-23
Микрокеуекті бет (Дубинин-Радускевич (ДР) әдісі, м²/г)	289,1	198,6	-31	215,4	-25
Сыртқы беті (Харкинс – Юра т-сюжеттік әдісі, м² / г)	4,3	3,2	-25	3,7	-12
Кеуектің жалпы көлемі (см³/г)	0,10	0,08	-21	0,09	-12
Микрокеуекті көлем (Харкинс – Юра т – сызба әдісі, см³/г)	0,10	0,07	-25	0,08	-15
Кеуектің орташа диаметрі (БЭТ, нм)	2,1	1,9	-8	2,03	-6

Сорбцияға дейін БК-дің меншікті бетінің ауданы 200,89 м²/г (БЭТ) және 365,20 м²/г (Лангмюр) болды, бұл жоғары сорбциялық қабілетті және дамыған кеуекті құрылымды көрсетеді, негізінен микрокеуектермен ұсынылған. Динамикалық сорбциядан кейін меншікті бетінің айтарлықтай төмендеуі байқалды: БЭТ әдісі бойынша 130,65 м²/г (-34,99%), ал Лангмюр моделі бойынша 249,57 м²/г (-31,68%). Бұл негізінен кеуектер бетіне шөгетін және жаңа молекулалардың одан әрі адсорбциясын болдырмайтын микропластиктердің ыдырау өнімдерімен кеуектердің айтарлықтай бітелуін көрсетеді. Статикалық жағдайларда беттің меншікті ауданының төмендеуі азырақ байқалады: БЭТ бойынша 145,86 м²/г (-27,39%) және Лангмюр үлгісі бойынша 278,32 м²/г (-

23,80%). Бұл өзгерістер сорбция өнімдерінің кеуекті материал ішінде біркелкі таралуын растайды, бұл бітелу әсерін азайтады және көміртегінің белсенді орталықтарының бір бөлігін сақтауға мүмкіндік береді.

Сорбцияға дейін Дубинин-Радужкевич әдісімен есептелген микрокеуекті бет $289,18 \text{ м}^2/\text{г}$ құрады, бұл жақсы дамыған микрокеуекті жүйенің болуын растайды. Сыртқы бетінің ауданы (T-Plot) салыстырмалы түрде шағын болды ($4,33 \text{ м}^2/\text{г}$), бұл микрокеуекті құрылымның таралуын көрсетеді. Динамикалық сорбциядан кейін микрокеуекті бетінің ауданы $198,65 \text{ м}^2/\text{г}$ ($-31,31\%$), ал сыртқы бетінің ауданы $25,88\%$ азайып, $3,21 \text{ м}^2/\text{г}$ дейін төмендеді. Бұл микрокеуектердің ішінара толтырылуын және кеуектер қабырғаларында ыдырау өнімдерінің пленкаларының пайда болуын көрсетеді, бұл олардың кейінгі адсорбцияға қолжетімділігін төмендетеді. Статикалық адсорбция кезінде бұл параметрлердің төмендеуі тиісінше $25,49\%$ ($215,43 \text{ м}^2/\text{г}$) және $12,68\%$ ($3,78 \text{ м}^2/\text{г}$) құрады, бұл ыдыраудың өнімдерінің кеуекті құрылымға тереңірек енуін растайды, кеуек кіреберістерінің айтарлықтай бітелуінсіз.

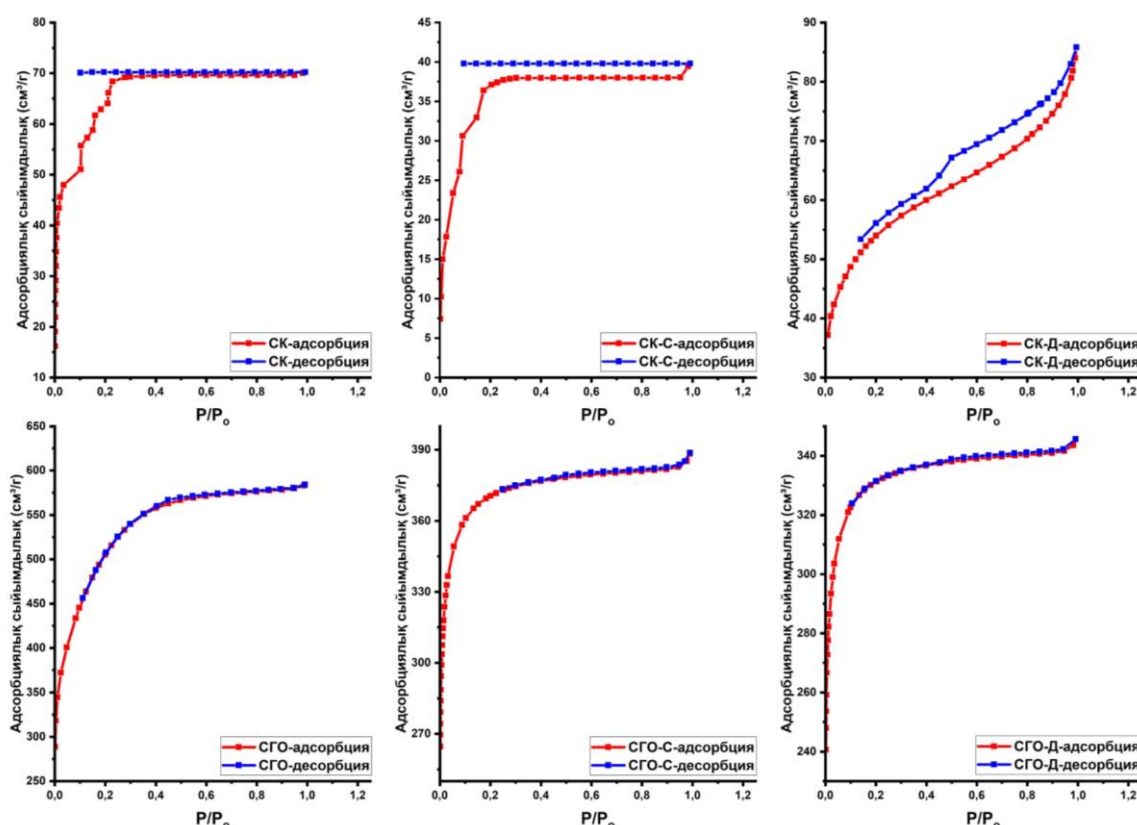
Бастапқы БК сынамасының жалпы кеуек көлемі $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$ құрады, бұл микрокеуекті бағытталған кеуекті жүйенің айтарлықтай дамуын көрсетеді. Динамикалық сорбциядан кейін кеуек көлемі $21,48\%$ -ға ($0,0852 \text{ см}^3/\text{г}$ дейін) азайды, бұл кеуекті құрылымға жаңа молекулалардың диффузиясын болдырмайтын қабық түзетін қосылыстардың конденсациялануымен түсіндіріледі. Статикалық жағдайларда жалпы кеуек көлемінің азаюы $12,81\%$ ($0,09 \text{ см}^3/\text{г}$) құрады, бұл сорбцияланған молекулалардың біркелкі таралуына байланысты кеуектердің бітелуінің аз екендігін көрсетеді. Сорбцияға дейін БЭТ бойынша орташа тесік диаметрі $2,16 \text{ нм}$ болды, бұл микрокеуектердің типтік өлшемдеріне сәйкес келеді. Динамикалық адсорбциядан кейін ол $8,33\%$ -ға ($1,98 \text{ нм}$ -ге дейін), ал статикалық адсорбциядан кейін $6,02\%$ -ға ($2,03 \text{ нм}$ -ге дейін) төмендеді, бұл кеуектердің микропластикалық ыдырау өнімдерімен біртіндеп толтырылуын растайды.

Осылайша, талдау нәтижелері көрсеткендей, динамикалық сорбция кеуектер қабырғаларында қабық түзетін ыдырау өнімдерінің жинақталуына байланысты кеуектердің неғұрлым айқын бітелуіне әкеледі, бұл меншікті бетінің ауданы мен кеуек көлемін айтарлықтай азайтады. Статикалық сорбцияда ыдырау өнімдері материалдың бүкіл көлеміне біркелкі таралады, бұл кеуектердің бітелуін азайтады және сорбциялық қабілеттіліктің бір бөлігін сақтауға мүмкіндік береді. Неғұрлым елеулі өзгерістер беттің меншікті ауданында (БЭТ, Langmuir), микрокеуекті көлемде және орташа тесік диаметрінде байқалады, бұл микропластикалық ыдырау өнімдерін сорбциялау үшін БК-дің тиімділігін растайды. Микропластиктерден суды тазарту технологияларын жасау кезінде динамикалық және статикалық жағдайлар арасындағы адсорбциялық механизмдердің айырмашылығын ескеру қажет.

Микропластикалық сорбциядан кейінгі кеуектіліктің құрылымдық өзгерістері сорбция механизмдерінің көміртегі түріне және сорбция жағдайларына байланысты әртүрлі болатынын растайды. Динамикалық жағдайда кеуектер қабырғаларында ұшпа ыдырау өнімдерінің конденсациясы басым болады, бұл кеуектердің бітелуіне және жалпы сорбциялық қабілетінің

төмендеуіне әкеледі. Статикалық жағдайда сорбцияланған молекулалар кеуекті құрылымға тереңірек таралады, тиімдірек адсорбцияны қамтамасыз етеді және беттің жоғалуын азайтады. Бұл су ортасынан микропластиктерді және олардың ыдырау өнімдерін тиімді жою үшін оңтайлы сорбент пен адсорбция әдісін таңдау қажеттілігін көрсетеді.

Ұсынылған азот адсорбция-десорбция изотермалары (25- сурет) КҚ БК көміртегінің бастапқы күйдегі және микропластиктердің КҚ статикалық сорбциясынан кейінгі текстуралық қасиеттерін сипаттайды . Бұл деректер кейін бетінің меншікті ауданын, кеуектердің таралуын және кеуектіліктің толтырылу сипатын бағалауға мүмкіндік береді микропластикалық ыдырау өнімдерінің адсорбциялануынан



Жоғарғы қатар : КҚ - КҚ БКнан алынған бастапқы белсендірілген көмір. КҚ-С – статикалық сорбциядан кейін. КҚ-Д – динамикалық сорбциядан кейін. Төменгі қатар : ГЖҚ - ГЖҚ БКнан алынған бастапқы белсендірілген көмір. ГЖҚ-С – статикалық сорбциядан кейін. ГЖҚ-Д – динамикалық сорбциядан кейін.

Сурет 28 - микропластикалық ыдырау өнімдерін сорбциялауға дейін және одан кейін КҚ БКнан (КҚ) және ГЖҚ БКнан (ГЖҚ) белсендірілген көмірлерге арналған азоттың адсорбциялық-десорбциялық изотермалары

Адсорбция-десорбция изотермалары IUPAC (Халықаралық таза және қолданбалы химия одағы) ұсыныстарына сәйкес жіктеледі. Материалдың түріне және адсорбция механизміне байланысты изотермаларды бірнеше класқа бөлуге болады, олардың үшеуі осы зерттеуде байқалады:

- I типті изотерма (микрокеукті материалдар, моноқабатты адсорбция)
- IV типті изотерма (мезокеукті материалдар, капиллярлық конденсация)
- II-III типті изотерма (макрокеукті және әлсіз кеукті материалдар, көп қабатты адсорбция)

БК-лер спецификалық бетінің ауданы мен кеуктерінің таралуы бойынша ерекшеленеді:

- КҚ - дамыған кеукті жүйесі < 2 нм, негізінен микрокеукті материал.
- ГЖҚ кеуктері 2-50 нм болатын мезокеукті материал болып табылады, бұл оны үлкенірек молекулалар мен полимер фрагменттерінің адсорбциясы үшін қолайлы етеді.

Диаграммалардың жоғарғы қатарында бастапқы КҚ БК белсендірілген көмір (КҚ), статикалық сорбциядан кейінгі (КҚ-С) және динамикалық сорбциядан кейінгі (КҚ-Д) үшін азоттың адсорбция-десорбция изотермалары көрсетілген.

Бастапқы белсендірілген көмір КҚ IUPAC типті изотермасын көрсетеді, бұл 2 нм-ден аз кеуктер басымдығы бар дамыған микрокеукті құрылымды көрсетеді. Төмен P/P_0 мәндерінде адсорбцияның күрт артуы ($< 0,1$) сорбциялық қабілеті жоғары материалдарға тән микрокеуктердің басымдылығын растайды. $P/P_0 > 0,3$ кезінде кеук көлемі тұрақтанады, бұл мезокеуктердің (2-50 нм) және макрокеуктердің (> 50 нм) айтарлықтай мөлшерінің жоқтығын көрсетеді. Адсорбция мен десорбция қисықтарының арасындағы айырмашылық минималды, бұл капиллярлық конденсацияның жоқтығын көрсетеді және көмірдің кеукті құрылымы негізінен тар микрокеуктермен ұсынылғанын растайды.

Микропластиктердің (КҚ-С) статикалық сорбциясынан кейін меншікті бетінің ауданы мен кеуктер көлемінің айтарлықтай төмендеуі байқалады, бұл микропластиктердің ыдырау өнімдерімен микрокеуктерді толтырумен байланысты. Изотерма өзінің I типтік сипатын сақтайды, бірақ адсорбцияланған азоттың жалпы көлемі азаяды, бұл бос микрокеуктер үлесінің азайғанын растайды. Адсорбция және десорбция қисықтарының арасындағы айырмашылық минималды болып қалады, бұл микрокеуктер негізінен ыдырау өнімдерінің шағын молекулаларымен толтырылғанын көрсетеді, кеукті көміртек қаңқасының бетінде айтарлықтай қабықша түзілмейді.

Микропластиктерді (КҚ-Д) динамикалық сорбциялаудан кейін изотерма көмір құрылымында мезокеуктердің пайда болуын көрсететін I және II типтегі белгілерді біріктіретін гибриді сипатқа ие болады. $P/P_0 > 0,4$ кезінде адсорбцияның артуы микропластикалық ыдырау өнімдерінің агрегациясына байланысты мезокеуктіліктің дамуын көрсетеді. Адсорбция мен десорбция қисықтарының арасындағы айырмашылық айқынырақ болады, бұл кеуктер бетінде қалдық қабықшалардың түзілуін көрсетеді, бұл оларды ішінара блоктайды және сорбция механизмдерін өзгертеді. Капиллярлық конденсацияның пайда болуы ұлғайған кеуктердің болуын көрсетеді, бұл динамикалық сорбция адсорбцияға ғана емес, сонымен қатар көмірдің кеуктілік құрылымын өзгерте отырып, адсорбцияланған өнімдердің агрегациясына ықпал

ететінін растайды.

Сонымен, азоттың адсорбциялық-десорбциялық изотермаларын талдау статикалық жағдайда көмірдің микрокеуектері ыдырау өнімдерімен толтырылады, бұл меншікті бетінің азаюына әкеледі, ал динамикалық жағдайда үлкенірек кеуектер пайда болады және адсорбцияланған фрагменттердің қабықшасының түзілуі байқалады, бұл репродукцияның тиімділігін және қорғасынды пайдалану тиімділігін шектейді.

Диаграммалардың төменгі қатарында статикалық сорбциядан (ГЖҚ-С) және динамикалық сорбциядан (ГЖҚ-Д) кейін бастапқы ГЖҚ БК үшін азоттың адсорбция-десорбция изотермалары көрсетілген. Бұл деректер белсендірілген көмірдің микропластикалық ыдырау өнімдерімен әрекеттесуінен кейін текстуралық сипаттамалар мен адсорбция механизмдерінің өзгеруін бағалауға мүмкіндік береді.

Бастапқы белсендірілген көмір (ГЖҚ) IUPAC классификациясына сәйкес IV типті изотерманы көрсетеді, ол өлшемдері 2-ден 50 нм-ге дейінгі дамыған кеуектер жүйесі бар мезокеукті құрылымның басымдылығын көрсетеді. $P/P_0 > 0,4$ диапазонында гистерезис ілмегі түзілуінің болуы мезокеуектердегі капиллярлық конденсацияның болуын көрсетеді, бұл орташа және үлкен саңылаулардың жақсы дамыған жүйесін растайды. КҚ БК көміртегімен (КҚС) салыстырғанда, ГЖҚ жоғары меншікті бетінің ауданына және ұлғайған кеуек көлеміне ие, бұл оны микропластикалық деградацияның ұшпа өнімдерін сорбциялау үшін тиімді етеді.

Микропластиктердің (ГЖҚ-С) статикалық сорбциясынан кейін меншікті бетінің аздап төмендеуі және мезокеуектер көлемінің азаюы байқалады, бұл кеуектерді микропластикалық ыдырау өнімдерімен ішінара толтырумен байланысты. Дегенмен, гистерезис әсері айқын болып қалады, бұл ыдырау өнімдерінің сорбциялануына қарамастан, мезокеуектердің капиллярлық құрылымының сақталуын растайды. $P/P_0 < 0,2$ диапазонында адсорбция көлемінің төмендеуі сорбция өнімдерімен микрокеуектерді блоктауды көрсетеді, бұл ыдырау молекулаларының көмір бетінің белсенді орталықтарымен күшті әрекеттесуін көрсетеді. Бұл статикалық жағдайда көміртегі матрицасының функционалды топтарымен күшті байланыстар түзетін тұрақты және полярлы фрагменттердің адсорбцияланатынын растайды.

Микропластиктерді динамикалық сорбциялаудан кейін (ГЖҚ-Д) адсорбция көлемінің айтарлықтай төмендеуі байқалады, бұл адсорбция өнімдерімен кеуектердің ішінара бітелуін көрсетеді. Гистерезис әсері төмендейді, бұл азаяды көрсетеді қол жетімділігі кеуек түзілуіне байланысты адсорбцияланған микропластикалық пленкалардың бетінде көміртек қаңқасының. Бұл $P/P_0 < 0,4$ кезінде адсорбция көлемінің айтарлықтай төмендеуімен расталады, бұл адсорбцияланған фрагменттердің көмірдің белсенді орталықтарымен күшті әрекеттесуін және мезокеуектерде пленкалық құрылымдардың пайда болуын көрсетеді, олардың әрі қарай сорбциялау үшін қолжетімділігін шектейді.

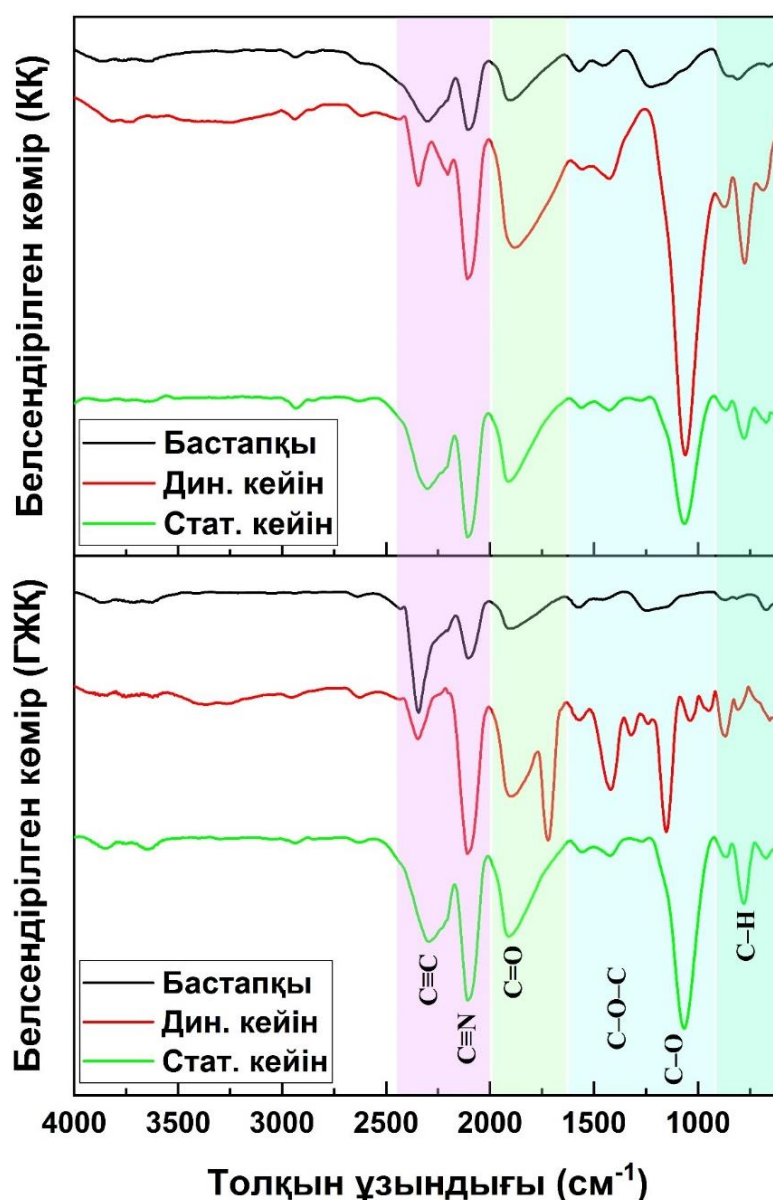
Талдау нәтижелері көрсеткендей, КҚ басым микрокеукті құрылымы бар, ал ГЖҚ дамыған мезокеуктілігін көрсетеді, бұл микропластиктердің адсорбциялық механизмдегі айырмашылықты түсіндіреді. Статикалық

сорбциядан кейін (КҚ-С, ГЖҚ-С) меншікті бетінің ауданы мен кеуек көлемінің төмендеуі байқалады, бұл микрокеуектердің ыдырау өнімдерімен толтырылуын растайды. Динамикалық сорбциядан кейін (КҚ-Д, ГЖҚ-Д) мезокеуектердің ұлғаюы және капиллярлық конденсацияның пайда болуы байқалады, бұл динамикалық жағдайларда кеуекті құрылымның тереңірек өзгеруін көрсетеді.

КҚ-Д және ГЖҚ-Д гистерезистің төмендеуін көрсетеді, бұл адсорбциялық өнім қабықшалары арқылы кеуектердің бітелуін көрсетеді, бұл жоғары молекулалық салмақты микропластиктер үшін динамикалық сорбцияның тиімділігін төмендетеді. Сонымен қатар КҚ микрокеуектерге байланысты ыдыраудың шағын фрагменттерін тиімді сіңіреді, ал ГЖҚ дамыған мезокеуекті құрылымының арқасында ұшпа өнімдерді жақсырақ ұстайды.

Алынған мәліметтер растайды, дамыған кеуекті құрылымы БК негізгі рөл атқарады сорбция және ұстап тұру микропластикалық ыдырау өнімдерін, анықтау адсорбция механизмдерінің айырмашылығын статикалық және динамикалық жағдайларда. Статикалық сорбцияда күшті байланыстары бар химиялық адсорбция басым болады, ал динамикалық жағдайда адсорбцияланған өнімдер кеуектерді бітеп тастайтын қабықшалар түзеді, бұл көміртекті алдын ала регенерациясыз қайта пайдалануды шектейді.

КҚ БК ИҚ спектрлері микропластиктердің (полистиролдың) динамикалық және статикалық адсорбциясынан кейін функционалдық топтардағы өзгерістерді көрсетеді. КҚ БКнан алынған бастапқы белсендірілген көмір (адсорбцияға дейін, қара спектр) белсендіру процесінде пайда болған әртүрлі функционалдық топтардан тұрады. Негізгі жолақтар: 2302 см^{-1} – $\text{C}\equiv\text{C}$ (алкиндер) немесе $\text{C}\equiv\text{N}$ (циано топтары) тербелістері, карбидтік құрылымдардың немесе нитрил қосылыстарының қалдықтарының ықтимал болуын көрсетеді. 2106 см^{-1} – Ацетилен немесе цианид қалдық қосылыстары бар көміртекті материалдарға тән $\text{C}\equiv\text{C}$ немесе $\text{C}\equiv\text{N}$ байланыстарына да сәйкес келетін жолақ.



Сурет 29 - динамикалық және статикалық жағдайларда микропластиктерді сорбциялауға дейін және одан кейінгі КҚ БКнан және ГЖҚ БКнан белсендірілген көмірдің ИҚ спектрлері

1911 cm^{-1} – Лактондарға, хинондарға немесе күрделі эфирлерге жататын карбонил топтарының тербеліс режимдері ($\text{C}=\text{O}$). 1066 cm^{-1} – $\text{C}-\text{O}$ созылатын тербеліс (спирттер, фенолдар, карбоксил топтары). 781 cm^{-1} – ароматтысақиналардың $\text{C}-\text{H}$ деформация тербелісі, бар екенін көрсетеді көміртекті материалдарға тән конденсацияланған ароматты жүйелер [133, б. 173].

Бұл спектр көмірдің жоғары адсорбциялық белсенділігін қамтамасыз ететін ароматты, карбонилді және гидроксилді функционалды топтардың болуын растайды. Динамикалық жағдайда полистиролмен байланыста болғаннан кейін келесі өзгерістер байқалады: 2302 cm^{-1} және 2106 cm^{-1} жолақтарының әлсіреуі – бұл ацетилен және циано топтарының құрамының төмендеуін көрсетеді, бұл олардың полистирол құрамдас бөліктерімен әрекеттесуімен немесе көміртегі

бетінің өзгеруімен байланысты болуы мүмкін. 1722 см^{-1} жаңа жолақтың пайда болуы – Бұл тотығу процестеріне немесе адсорбцияланған полистирол молекулаларымен әрекеттесуіне байланысты жаңа карбонил (C=O) топтарының пайда болуын көрсетеді. 1066 см^{-1} аймағындағы қарқындылықтың өзгеруі – Бұл БК-дің C-O топтарының полистиролдың функционалдық топтарымен әрекеттесуіне байланысты болуы мүмкін. Осылайша, динамикалық адсорбция БК-дің беттік химиясының өзгеруіне әкелді, бұл оттегі бар функционалдық топтардың модификациясына байланысты болуы мүмкін.

Статикалық жағдайда полистиролмен байланысқаннан кейін спектр одан да маңызды өзгерістерді көрсетеді: $2302\text{--}2106\text{ см}^{-1}$ аймағындағы жолақтардың күшті әлсіреуі – бетіндегі алкин және циано топтарының жойылуын немесе бітелуін растайды. 1066 см^{-1} аймағындағы өзгерістер – беттік C-O топтарының полистирол компоненттерімен әрекеттесуін көрсетеді. Ароматты C-H тербелістерінің әлсіреуі (781 см^{-1}) – адсорбцияланған полистирол молекулалары арқылы белсенді орталықтардың ішінара блокталуымен байланысты болуы мүмкін. Адсорбция алдында БК-дің құрамында оның жоғары адсорбциялық қабілетін қамтамасыз ететін ароматты жүйелер, карбонил (C=O), гидроксил (C-O) және ацетилен ($\text{C}\equiv\text{C}$) топтары болады. Динамикалық адсорбциядан кейін полистиролмен әрекеттесуін көрсететін ацетилен, карбонил және гидроксил топтарының өзгеруі байқалады. Статикалық адсорбциядан кейін БК-дің беті айтарлықтай өзгерістерге ұшырайды, оның ішінде ацетилен мен ароматты тербелістің әлсіреуі, C=O топтарының күшеюі және C-O байланыстарының модификациясы. Осылайша, белсендірілген КҚ БК көміртегі полистиролды тиімді сіңіреді, оның химиялық құрылымын өзгертеді, бұл сипаттамалық жолақтардың қарқындылығының төмендеуімен және жаңа функционалдық топтардың пайда болуымен расталады [133, б. 173].

ГЖҚ БКның БК-інің (WSAC) ұсынылған ИК спектрі динамикалық және статикалық жағдайларда микропластиктердің (полистирол) адсорбциясына дейінгі және одан кейінгі бетінің химиялық құрамының өзгерістерін көрсетеді. Адсорбция алдында ГЖҚ БК БК-де кеуекті көміртекті материалдарға тән функционалды топтар бар: 2347 см^{-1} – $\text{C}\equiv\text{C}$ (алкиндер) немесе $\text{C}\equiv\text{N}$ (циано топтары) жоғары температурада алынған көміртекті материалдарға тән созылатын тербеліс. 2106 см^{-1} – $\text{C}\equiv\text{C}$ немесе $\text{C}\equiv\text{N}$ байланыстарымен байланысты жолақ, карбондану дәрежесі жоғары материалдарға тән. 1901 см^{-1} – Лактон, хинон немесе күрделі эфир қосылыстарына жататын C=O (карбонил топтары) тербелісі. 1419 см^{-1} – адсорбциялық процестерге қатысатын C-O тербелістері (фенол, карбоксил, эфир топтары). 1066 см^{-1} – құрамында оттегі бар функционалдық топтардың болуын көрсететін C-O-C созылатын тербеліс (эфирлер, спирттер, фенолдар). 779 см^{-1} – полициклді ароматтықұрылымдардың болуын көрсететін ароматты сақиналардың C-H деформация тербелісі.

Бұл жолақтар көміртектің жоғары адсорбциялық қабілетін қамтамасыз ететін ароматты, карбонилді, спиртті және алкинді функционалдық топтардың болуын растайды.

Полистиролды динамикалық адсорбциялаудан кейін спектрде келесі өзгерістер байқалады: 2347 см^{-1} және 2106 см^{-1} жолақтарының әлсіреуі – бұл

алкин және циано топтарының құрамының төмендеуін көрсетеді, бұл олардың полистирол компоненттерімен әрекеттесуімен байланысты болуы мүмкін. 1722 см^{-1} жаңа жолақтың пайда болуы тотығу өнімдерінің түзілуімен немесе көмірдің беткі функционалды топтарымен полистиролдың әрекеттесуімен байланысты болуы мүмкін жаңа карбонил ($\text{C}=\text{O}$) топтарының пайда болуын көрсетеді. 1419 см^{-1} аймағындағы қарқындылықтың өзгеруі – құрамындағы оттегі бар топтардың адсорбцияланған молекулалармен ықтимал әрекеттесуін көрсетеді. 1066 см^{-1} жолағының әлсіреуі адсорбцияланған молекулалармен $\text{C}-\text{O}$ топтарының ішінара блокталуын көрсетеді. 869 см^{-1} және 1151 см^{-1} жаңа жолақтардың пайда болуы полистиролдың $\text{C}-\text{H}$ ароматты сақиналарының деформациялық тербелістерін көрсетеді, бұл оның көмір бетінде болуын растайды. Бұл өзгерістер полистирол мен БК арасындағы химиялық әрекеттесулерді, сондай-ақ ықтимал тотығу және беттік модификация процестерін көрсетеді.

Статикалық адсорбциядан кейін спектр айқын өзгерістерді көрсетеді: 2347 см^{-1} және 2106 см^{-1} жолақтарының күшті әлсіреуі – көміртек пен микропластиктің химиялық әрекеттесуіне байланысты болуы мүмкін алкин және циано топтарының жойылуын немесе бітелуін растайды. 1722 см^{-1} жолағының күшті ұлғаюы көміртегі бетінің тотығуына немесе тотыққан полистирол фрагменттерімен әрекеттесуіне байланысты карбонил қосылыстарының жинақталуын көрсетеді. Қарқындылықтың айтарлықтай өзгеруі 1419 см^{-1} – Көмір бетіндегі құрамында оттегі бар топтармен полистиролдың ықтимал химиялық байланысын көрсетеді. Қарқындылықтың 869 см^{-1} және 1151 см^{-1} артуы – Көмір бетінде полистиролдың жиналуын растайды.

Динамикалық адсорбциядан кейін полистиролмен әрекеттесуін көрсететін ацетилен, карбонил және гидроксил топтарының өзгеруі байқалады. Статикалық адсорбциядан кейін БК-дің беті айтарлықтай өзгерістерге ұшырайды, оның ішінде алкиндік және ароматтық тербелістердің әлсіреуі, $\text{C}=\text{O}$ топтарының күшеюі және $\text{C}-\text{O}$ байланыстарының модификациясы. Осылайша, ГЖҚ БК БК полистиролды адсорбциялауда жоғары тиімділікті көрсетеді, бұл ИҚ спектріндегі өзгерістермен расталады. Көміртектің функционалдық топтары микропластикалық молекулалармен әрекеттеседі, нәтижесінде беттің химиялық модификациясы пайда болады.

ИҚ-спектроскопиялық талдау нәтижелері БК-дің екі түрі де, КҚ БК (КС) және грек жаңғағы қабығы (ГЖҚ) полистирол үшін жоғары адсорбциялық қабілетін көрсетеді, бірақ адсорбциядан кейін бетіндегі химиялық өзгерістермен ерекшеленеді.

Екі көміртектің де микропластиктерге әртүрлі реактивтілігін анықтайтын функционалдық топтық құрамы әртүрлі.

- КҚ алкин ($\text{C}\equiv\text{C}$) және циано ($\text{C}\equiv\text{N}$) топтарын көбірек қамтиды, бұл қалдық реактивті байланыстары бар айқынырақ көміртегі құрылымдарын көрсетеді.

- ГЖҚ құрамында карбонил ($\text{C}=\text{O}$), спирт ($\text{C}-\text{O}$) және фенолдық топтардың жоғары құрамымен ерекшеленеді, бұл оны оттегі бар қосылыстарға қатысты гидрофильді және белсенді етеді.

Осылайша, КҚ неғұрлым дамыған графит тәрізді құрылымға ие, ал ГЖҚ полистиролмен әрекеттесу түріне әсер етуі мүмкін жоғары беттік полярлыққа ие.

Екі БК де полистиролды тиімді сіңіреді, бірақ олардың өзара әрекеттесу механизмдері әртүрлі:

- КҚ БК – көмірдің графит тәрізді құрылымдары мен полистиролдың ароматтысақиналары арасында гидрофобты әрекеттесу мен π - π қабаттасуына байланысты физикалық адсорбцияны көрсетеді.

- ГЖҚ БК – жаңа карбонил және С–О топтарының түзілуіне байланысты айқынырақ химиялық адсорбцияны көрсетеді, бұл ішінара тотығуды және полистиролдың функционалдық топтарымен әрекеттесуін көрсетеді.

Полистирол микропластиктерінің БК-лердегі адсорбциялық тиімділігін зерттеу және сорбция жағдайларына байланысты адсорбцияланған фрагменттердің массасының өзгеруін бағалау үшін ТГА жүргізілді. Зерттеу азот атмосферасында 600 ° С дейін қыздыру арқылы жүргізілді және БК-дің екі түрін талдауды қамтиды: КҚ БК және ГЖҚ БК үш күйде: бастапқы үлгі, статикалық сорбциядан кейін (КҚ-С, ГЖҚ-С) және динамикалық сорбциядан кейін (КҚ-Д, ГЖҚ-Д). Талдау сорбция жағдайларына байланысты әртүрлі ұшқыштығымен және молекулалық салмағымен сипатталатын полистирол ыдырауының адсорбцияланған фрагменттерін зерттеуге бағытталған.

Жоғарғы диаграмма КҚ БКның термиялық ыдырау қисықтарын көрсетеді. Бастапқы үлгіде (КҚ) 100°C-қа дейінгі тұрақты масса көрсетілген, бұл адсорбцияланған ылғалдың төмен мазмұнын және бетінің гидрофобты сипатын растайды. 100–200°C аралығындағы шамалы массаның жоғалуы (~0,24%) белсендіруден кейін қалған физикалық адсорбцияланған ылғалдың және ұшпа органикалық қалдықтардың жойылуымен түсіндіріледі. 200–600°C аралығында массаның өзгерісі байқалмайды, бұл көміртекті матрицаның жоғары термиялық тұрақтылығын растайды. Соңғы масса 99,76% құрайды, бұл термиялық тұрақсыз компоненттердің жоқтығын және көміртекті қаңқаның тұрақтылығын растайды.

Статикалық сорбциядан (КҚ-С) кейін 100–400°C аралығында массаның айтарлықтай төмендеуі (~3,17%) байқалады, бұл суық плазманың әсерінен ыдыраған адсорбцияланған полистирол фрагменттерінің десорбциясын көрсетеді. 200–400°C аралығындағы массаның біркелкі төмендеуі статикалық жағдайда адсорбцияланған жоғары молекулалы фрагменттердің ыдырауымен байланысты, бұл тұрақты полистирол ыдырау өнімдерінің тиімді адсорбциясын растайды. Соңғы масса 96,83% құрайды, бұл көміртегі бетінде функционалдық топтармен (С=О, С-ОН) химиялық байланысқан тұрақты полистирол фрагменттерінің болуын көрсетеді. Қисықтың тегіс табиғаты полярлық ыдырау өнімдерінің көмір бетіндегі белсенді орталықтарымен химиялық байланысын көрсетеді.

Динамикалық сорбция (КҚ-Д) кезінде 100–300°C диапазонында массаның неғұрлым қарқынды төмендеуі (~3,90%) байқалады, бұл динамикалық жағдайда адсорбцияланған ұшқыш полистирол ыдырау өнімдерінің десорбциясымен түсіндіріледі. 200–300°C аралығындағы массаның күрт төмендеуі көміртектің белсенді орталықтарында физикалық адсорбциямен адсорбцияланған төмен молекулалы және жоғары ұшқыш фрагменттердің жинақталуын растайды. Соңғы масса 96,10% құрайды, бұл статикалық сорбциямен салыстырғанда ұшпа фрагменттердің аз тұрақты байланысуын көрсетеді. Бұл динамикалық

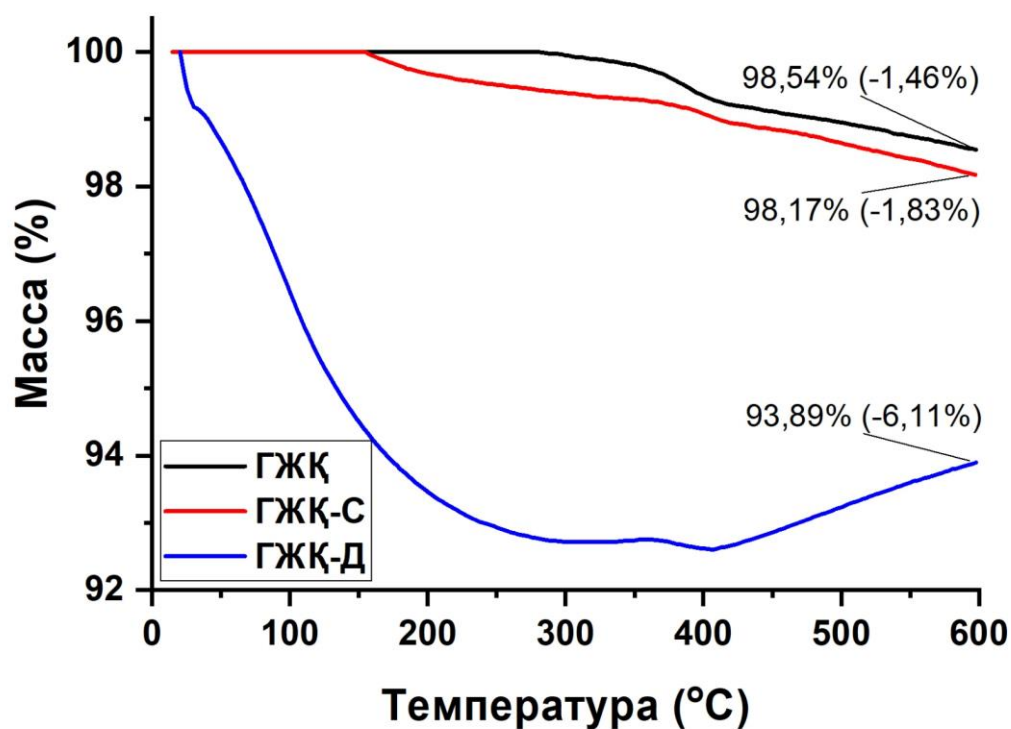
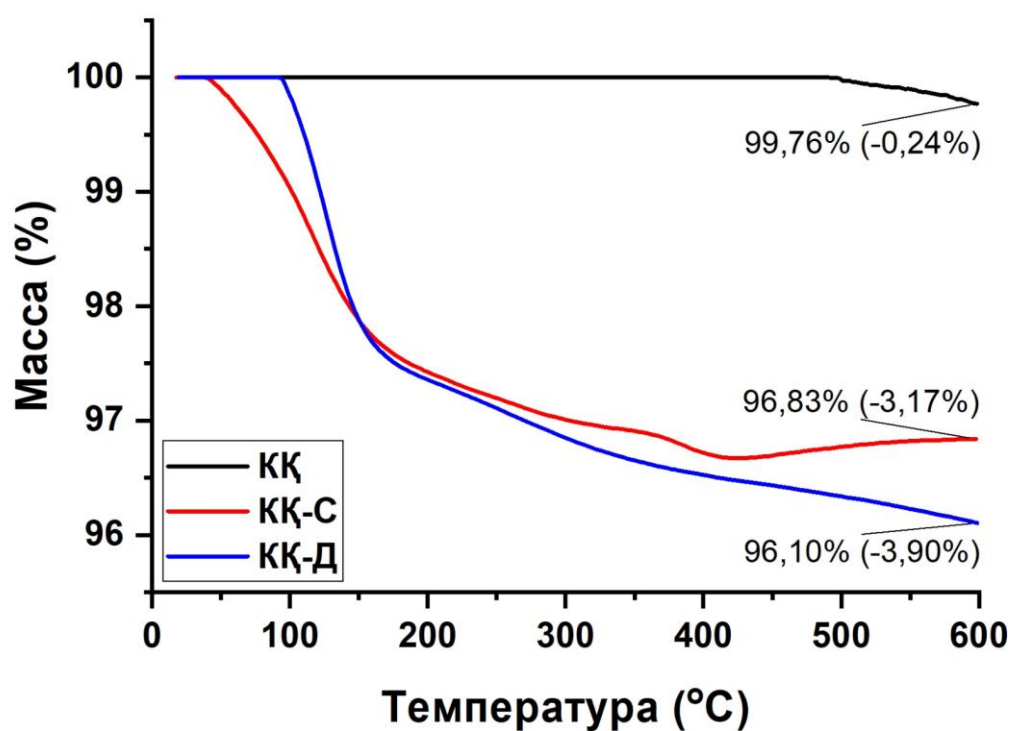
жағдайларда ван-дер-Ваальс әрекеттесуіне байланысты ұшпа полистирол ыдырау өнімдерінің физикалық адсорбциясы басым болатынын растайды.

Төменгі диаграмма ГЖҚ БКның БК-інің термиялық ыдырау қисықтарын көрсетеді. Бастапқы үлгі 100°C-қа дейінгі тұрақты массаны көрсетеді, бұл адсорбцияланған ылғалдың төмен мазмұнын және бетінің гидрофобты сипатын растайды. 100–200°C диапазонында шағын массалық жоғалту (~1,46%) белсендіруден кейін қалған ұшпа қалдықтарды жоюға байланысты. 200–600°C диапазонында массаның жоғалуы шамалы, бұл жоғары термиялық тұрақтылықты растайды. Соңғы массасы 98,54% көміртек қаңқасының тұрақтылығын растайды.

Статикалық сорбциядан (ГЖҚ-С) кейін 100–400°C аралығында массаның біркелкі төмендеуі (~1,83%) байқалады, бұл статикалық жағдайда адсорбцияланған жоғары молекулалы полистирол ыдырау өнімдерінің ыдырауымен байланысты. Соңғы масса 98,17% құрайды, бұл тұрақты полистирол ыдырау фрагменттерінің тиімді адсорбциясын растайды. Қисықтың табиғаты ыдырау өнімдерінің көмір бетіндегі функционалдық топтарға химиялық байланысын көрсетеді.

Динамикалық сорбция (ГЖҚ-Д) жағдайында 100–300°C диапазонында массаның айтарлықтай төмендеуі (~6,11%) байқалады, бұл динамикалық жағдайда адсорбцияланған ұшпа полистирол ыдырау өнімдерінің десорбциясымен байланысты. 200–300°C аралығындағы массаның күрт төмендеуі физикалық адсорбциямен адсорбцияланған ұшқыш өнімдердің жинақталуын растайды. Соңғы масса 93,89% құрайды, бұл статикалық сорбциямен салыстырғанда ыдырау өнімдерінің аз тұрақты байланысуын көрсетеді.

Салыстырмалы талдау КҚ-С және ГЖҚ-С полистиролдың жоғары молекулалық фрагменттерінің химиялық адсорбциясын көрсетеді, бұл массаның біркелкі төмендеуімен расталады. Ал КҚ-Д және ГЖҚ-Д ұшқыш ыдырау өнімдерінің физикалық адсорбциясын көрсетеді, бұл 200–300°C диапазонында массаның күрт төмендеуімен расталады. КҚ химиялық байланыстыруды жеңілдететін мезокеуекті құрылымының арқасында жоғары молекулалық фрагменттерді тиімдірек сіңіреді, ал ГЖҚ дамыған микрокеуекті құрылымы мен физикалық әрекеттесулердің басым болуына байланысты ұшқыш өнімдерді жақсырақ сіңіреді. Бұл нәтижелер статикалық адсорбцияның жоғары молекулалық массасы полистирол ыдырау өнімдері үшін тиімді екенін растайды, ал динамикалық адсорбция жоғары ұшпа фрагменттерге бағытталған. Бұл мәліметтер БК-лердің сорбциялық қасиеттері адсорбциялық жағдайларға және кеуектер құрылымына байланысты екенін растайды, сонымен қатар статикалық және динамикалық жағдайларда адсорбция механизмдерінің айырмашылығын көрсетеді.



Сурет 30- Динамикалық және статикалық жағдайларда микропластикалық сорбцияға дейін және кейін КҚ БКнан және ГЖҚ БКнан БК-дің ТГА талдауы

БК-лердің термиялық ыдырауын жан-жақты талдау және адсорбцияланған микропластиктердің мөлшерін бағалау үшін 600°C-қа дейін қыздыру кезінде азот атмосферасында ТГА жүргізілді. Зерттеу үш шартты талдауды қамтыды: бастапқы үлгі, динамикалық сорбция және статикалық сорбция,

адсорбцияланған микропластиктердің мөлшерін және сорбция жағдайларына байланысты массаның өзгеру сипатын анықтау үшін.

Бастапқы БК үлгісі 100 ° С-қа дейінгі іс жүзінде тұрақты массаны көрсетті, бұл ылғалдың төмендігін көрсетеді және бетінің гидрофобты сипатын растайды. 100–200°C аралығындағы шамалы массаның жоғалуы (~0,5%) көміртегі белсендірілгеннен кейін қалуы мүмкін физикалық адсорбцияланған ылғалдың және ұшпа қосылыстардың жойылуымен түсіндіріледі. 200–400°C аралығында термиялық тұрақсыз органикалық компоненттердің жоқтығын растайтын массалық өзгерістер байқалмайды. 400–600°C температурада көмірдің бетіндегі функционалдық топтардың қалдықтарының ыдырауымен байланысты массаның аздап төмендеуі (~0,3%) тіркелді. Жалпы массалық жоғалту тек ~0,8% бастапқы күйдегі көміртекті қаңқаның жоғары термиялық тұрақтылығы мен ұзақ мерзімділігін растайды. Бұл деректер ең аз массаның жоғалуын, ұшпа компоненттердің жоқтығын және көміртектің жоғары дәрежесін көрсетеді, бұл сорбция үлгілеріндегі массаның жоғалуы микропластиктердің және олардың ыдырау өнімдерінің адсорбциясына байланысты екенін көрсетеді.

Динамикалық сорбция кезінде ТГА қисығында елеулі өзгерістер байқалады: 100–200°C диапазонында ~1,5% массалық жоғалту физикалық адсорбцияланған ылғалдың және микропластикалық ыдыраудың ұшпа өнімдерінің десорбциясымен байланысты. Массаның ең қарқынды төмендеуі (~4,5%) 200–300°C диапазонында болады, бұл динамикалық жағдайларда адсорбцияланған ұшпа органикалық компоненттердің ыдырауымен байланысты. Бұл динамикалық сорбцияның қыздыру кезінде оңай десорбцияланатын ұшпа ыдырау өнімдерінің жиналуына әкелетінін растайды. 300–400°C диапазонында массаның жоғалуы баяулайды, бұл ұшпа фрагменттердің ыдырауының аяқталуын және неғұрлым тұрақты өнімдердің ыдырауының басталғанын көрсетеді. 400°C кейін қисық тұрақтанады, бұл адсорбцияланған заттардың толық ыдырауын растайды. Массасы аз және біркелкі болатын бастапқы үлгіден айырмашылығы, динамикалық сорбцияда 200–300°C температурада ұшқыш өнімдердің қарқынды ыдырауы байқалды, бұл микропластиктердің ұшпа ыдырау өнімдерінің тиімді адсорбциясын растайды. Бұл динамикалық жағдайда негізінен төмен молекулалы фрагменттер мен ұшқыш қосылыстар адсорбцияланатынын көрсетеді, олар қыздырғанда оңай десорбцияланады. Динамикалық сорбция ұшпалығы жоғары ыдырау өнімдері үшін тиімді, бірақ тұрақты фрагменттерді әлсіз ұстайды, бұл көмір бетімен жанасу уақыты қысқаруымен және адсорбцияның физикалық табиғатымен түсіндіріледі.

Статикалық жағдайда 100–200°C диапазонында массаның біркелкі жоғалуы (~1%) байқалады, бұл адсорбцияланған ылғалдың және ұшпа компоненттердің жойылуымен түсіндіріледі. 200–400°C диапазонында статикалық жағдайда адсорбцияланған микропластиктердің жоғары молекулалық ыдырау өнімдерінің ыдырауымен байланысты массаның біркелкі төмендеуі (~3%) орын алады. 200–300°C тар диапазонында күрт ыдырау байқалатын динамикалық сорбциядан айырмашылығы, статикалық жағдайда массаның жоғалуы тегіс және біркелкі болады, бұл ыдырау өнімдерінің көмір бетіндегі белсенді орталықтармен күштірек байланысуын көрсетеді. 400°C-тан кейін массаның жоғалуы

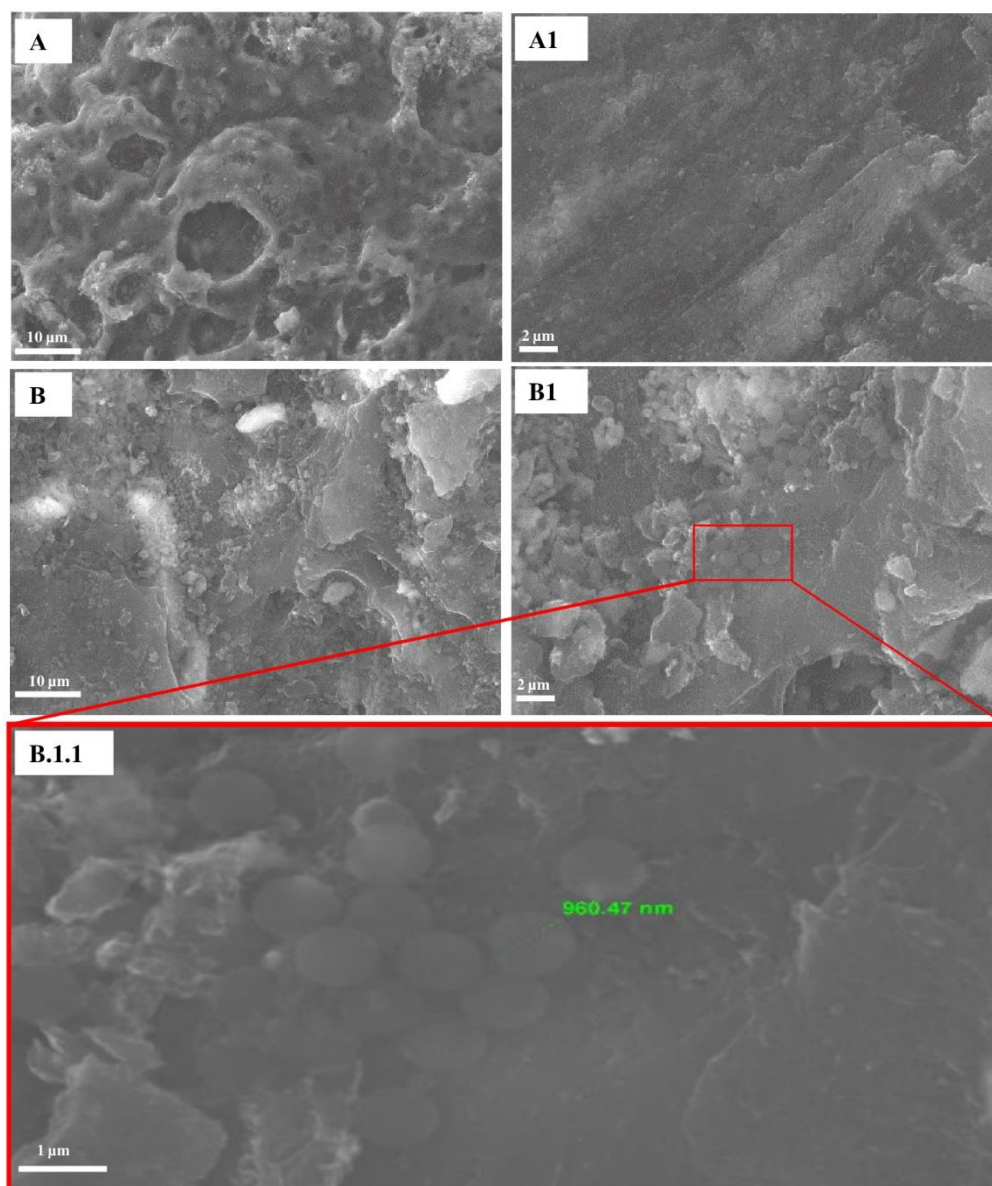
баяулайды, бұл адсорбцияланған қалдықтардың термиялық тұрақтылығын растайды. Бұл статикалық жағдайда көмірдің бетімен күштірек байланысатын тұрақты және жоғары молекулалы ыдырау өнімдерінің адсорбциялануымен байланысты. Біркелкі массаның жоғалуы және біркелкі ыдырауы статикалық сорбцияның неғұрлым тұрақты ыдырау өнімдерінің химиялық адсорбциясына, сонымен қатар көмірдің кеуектерінде адсорбцияланған өнімдердің біркелкі таралуына әкелетінін растайды.

Бастапқы үлгімен салыстыру сорбция үлгілеріндегі массаның жоғалуы БК-дегі құрылымдық өзгерістерге емес, микропластикалық ыдырау өнімдерінің адсорбциясына байланысты екенін растайды. Бұл нәтижелер статикалық және динамикалық жағдайларда адсорбция механизміндегі айырмашылықтарды көрсетеді. Динамикалық сорбция белсенді беттік учаскелерде физикалық адсорбцияланған ұшпа және төмен молекулалық салмақты ыдырау өнімдері үшін тиімді, ал статикалық сорбция күшті байланысы бар неғұрлым тұрақты ыдырау өнімдерінің химиялық адсорбциясын көрсетеді.

Осылайша, динамикалық сорбция ұшқыш өнімдердің физикалық адсорбциясына бағытталған, ал статикалық сорбция микропластикалық ыдыраудың жоғары молекулалы және тұрақты өнімдерін жою үшін тиімді, бұл ұзақ жанасу уақытымен және БК-дің кеуектерінде адсорбцияланған заттардың біркелкі таралуымен түсіндіріледі. Бұл нәтижелер адсорбциялық жағдайларды оңтайландыру және БК-лерді пайдалану арқылы микропластикалық ыдырау өнімдерінен суды тазартудың тиімді әдістерін әзірлеу үшін жан-жақты деректерді береді.

ГЖҚ БК-дің морфологиясы 1 мкм полистирол микропластиктерін адсорбциялауға дейін және одан кейінгі КҚанерлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) көмегімен зерттелді. Бұл әдіс көміртекті материал бетінің текстуралық ерекшеліктерін, сонымен қатар көмірдің кеуекті құрылымының микропластикалық бөлшектермен әрекеттесу сипатын егжей-тегжейлі талдауға мүмкіндік берді.

А және А1 суреттерінде микропластикалық сорбцияға дейін ГЖҚ БК - дің микрографтары көрсетілген. Кескінді талдау көптеген микрокеуектері мен мезокеуектері бар дамыған кеуекті құрылымды көрсетеді, бұл термиялық белсендіру арқылы алынған БК-ге тән. А кескінінде ($\times 5000$ ұлғайту) микрон өлшем диапазонында жақсы анықталған кеуектері бар біркелкі емес және тармақталған бетті көруге болады. А1 кескіні ($\times 20000$ ұлғайту) микрокеуекті аймақтардың болуын көрсетеді, бірақ бетінде бөтен қоспалар жоқ, микропластиктермен әрекеттесуге дейін бастапқы көміртектің тазалығын растайды.



А.А1 – БК ГЖҚ сорбциясы алдында; В.В1., В1.1 – микропластиктерді сорбциялаудан кейін.

Сурет 31 - Микропластиктерді (полистирол 1 мкм) сорбциялауға дейін және кейін белсендірілген ГЖҚ БК көміртегінің СЭМ суреттері

Осылайша, бастапқы БК-дің морфологиялық ерекшеліктері оның жоғары сорбциялық қабілетін көрсетеді, бұл ластаушы заттардың тиімді сақталуына ықпал ететін микрокеуектер мен мезокеуектердің дамыған жүйесіне байланысты.

В, В1 және В.1.1 суреттерінде салқын плазмамен өңдеу алдында 1 мкм полистирол бөлшектерін адсорбциялаудан кейін БК-дің фотомикросуреттері көрсетілген. Бұл суреттер сорбенттің кеуекті құрылымдарының бетінде және ішіндегі микропластикалық бөлшектердің бекітілу процесін визуалды бағалауға мүмкіндік береді. В кескіні ($\times 5000$ үлкейту) бастапқы күймен салыстырғанда БК бетінің өзгеруін көрсетеді. Материалдың бетін жауып, кеуектерді ішінара

толтыратын сфералық микропластикалық бөлшектердің шөгінділерін байқауға болады. В1 кескіні (ұлғайту $\times 20000$) көміртегінің кеуекті құрылымына тығыз жабысатын адсорбцияланған полистирол бөлшектерінің болуын растайды.

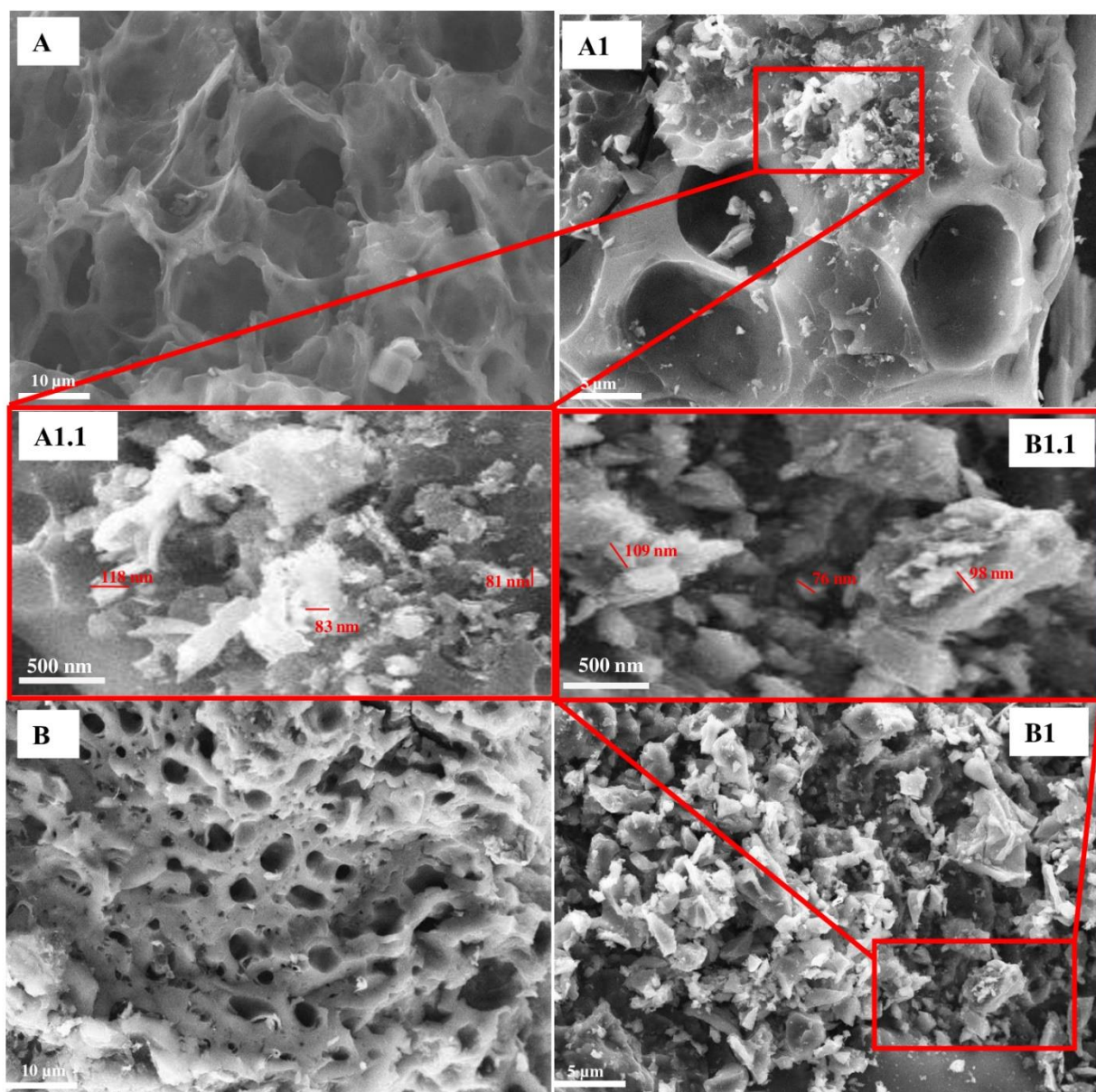
Бөлшектердің бірігуін көруге болады, бұл микропластик пен көміртегі сорбенті арасындағы электростатикалық және ван-дер-Ваальс әрекеттесулеріне байланысты болуы мүмкін. В.1.1 суреті (ұлғайту $\times 50000$) микропластикалық бөлшектердің мөлшері мен таралуының егжей-тегжейлі көрінісін береді. Сфералық полистирол бөлшектерінің орташа мөлшері 960,47 нм болатыны атап өтілді, бұл жүйеге енгізілген микропластиктің бастапқы өлшеміне сәйкес келеді. Бұл сурет микропластикалық бөлшектердің бетінде адсорбцияланып қана қоймай, сонымен қатар кеуек құрылымына ішінара енетінін көрсетеді, бұл БК-дің жоғары сорбциялық қабілетін растайды.

Бастапқы БК (А, А1) жоғары адсорбциялық қабілетті қамтамасыз ететін микрокеуектер мен мезокеуектер басымдылығымен жақсы дамыған кеуекті құрылымды көрсетеді. Микропластиктерді сорбциялаудан кейін (В, В1, В.1.1) көмір бетіндегі полистирол бөлшектерінің агрегациясы, сонымен қатар кеуектерге ішінара енуі байқалады, бұл физикалық адсорбция мен электростатикалық әрекеттесу механизмдерін растайды. Адсорбцияланған бөлшектердің мөлшері СЭМ талдауы арқылы шамамен 960,47 нм болатыны расталды, бұл суық плазмамен өңдеуге дейін микропластикадағы ең аз құрылымдық өзгерістерді көрсетеді. Бұл нәтижелер БК-дегі микропластикалық бөлшектердің сорбциялану механизмін түсіну үшін маңызды және плазмалық өңдеудің әсерінен олардың ыдырауын кейінгі талдауға негіз болады.

Белсендірілген ГЖҚ БК көміртегі және КҚ БК көміртегі бойынша микропластикалық ыдырау өнімдерінің адсорбциялану механизмін егжей-тегжейлі зерттеу үшін сканерлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) көмегімен зерттеулер жүргізілді. Бұл талдау көміртекті сорбенттер бетіндегі морфологиялық өзгерістерді адсорбцияға дейін және одан кейін визуализациялауға, сонымен қатар олардың бетіндегі микропластикалық бөлшектердің таралуын бағалауға мүмкіндік берді. Микропластикалық адсорбцияға дейінгі және кейінгі салыстырмалы талдау көміртекті материалдардың әртүрлі түрлері үшін сорбция механизмдеріндегі айырмашылықтарды анықтауға мүмкіндік берді.

А суретінде микропластикалық сорбцияға дейінгі ГЖҚ БК БК-дің морфологиясы көрсетілген. Материалдың мезо- және макрокеуектер жүйесімен ұсынылған дамыған кеуекті құрылымы бар екені анық. Кеуектің тармақталуының тән жоғары дәрежесі бұл сорбентті адсорбциялық процестерде тиімді ететін дамыған спецификалық бетінің болуын растайды.

В суреті сорбция алдында бастапқы КҚ БК-ді көрсетеді. ГЖҚ-дан айырмашылығы, КҚ құрылымы жоғары микрокеуектілікпен сипатталады, ал мезокеуектер үлесі айтарлықтай төмен. Көміртекті материалдың беті біртекті, адсорбцияланған бөлшектері жоқ екенін байқауға болады, бұл тәжірибеге дейінгі үлгілердің тазалығын растайды.



(А, А1, А1.1) және КҚ БКның (В, В1, В1.1) белсендірілген көмірінің СЭМ суреттері»

Сурет 32- Суық плазмамен өңделген микропластиктерді адсорбциялауға дейін және одан кейінгі белсендірілген көмірдің морфологиясы

ГЖҚ БКның А1 суретте салқын плазмамен өңделген микропластиктерді адсорбциялаудан кейін белсендірілген ГЖҚ БК көміртегі көрсетілген. Көміртекті материалдың бүкіл бетінде және кеуектерінің ішінде таралатын адсорбцияланған бөлшектердің болуы байқалады. Көрнекі түрде мезопор аймағында бөлшектердің тығыздығының жоғарылауын байқауға болады, бұл кеукті диффузия арқылы адсорбцияның басым механизмін көрсетеді.

А1.1 суретте адсорбцияланған микропластикалық бөлшектердің егжей-тегжейлі құрылымы көрсетілген. Суық плазмалық өндеуден кейін полистирол бөлшектері айтарлықтай фрагменттелетінін және олардың өлшемі 81-118 нм болатынын көруге болады. Бұл мәліметтер микропластиктердің полимерлі

матрицасының бұзылуы көміртегі сорбентінің бетінде белсенді түрде адсорбцияланатын нанопластмалардың пайда болуына әкелетінін растайды.

Бұрын берілген зета потенциалының нәтижелерімен салыстыру плазмалық өңдеуден кейін микропластикалық беттің гидрофильді болып келетінін көрсетеді, бұл оның көміртегі сорбентіне адсорбциясын жеңілдетеді. Бұл ГЖҚ кеуекті құрылымында нанобөлшектердің болуын түсіндіреді, өйткені олар көмір бетіндегі функционалды топтармен тиімді байланысады.

В1 суретте микропластикалық ыдырау өнімдерін сорбциялаудан кейінгі КҚ БК БК-дің құрылымы көрсетілген. ГЖҚ-нан айырмашылығы, ол сорбенттің сыртқы бетінде конгломерат түзетін адсорбцияланған материалдың тығыз жинақтарының болуымен сипатталады. Бұл негізгі адсорбция механизмі бұл жағдайда бөлшектердің кеуекті құрылымға енуімен емес, олардың беттік ұсталуымен байланысты екенін көрсетеді.

В1.1 суретінде өлшемдері 76-дан 109 нм-ге дейінгі адсорбцияланған микропластикалық бөлшектер көрсетілген. ГЖҚ-дан айырмашылығы, мұнда бөлшектер агрегацияға бейім, бұл көміртегі сорбентінің төмен мезокеуектілігімен байланысты болуы мүмкін. Бұл механизм микропластиктердің кеуекті құрылымға белсенді енуінсіз, ван-дер-Ваальс әрекеттесуіне байланысты басым физикалық адсорбцияны растайды.

Электронды микроскопиялық сканерлеу нәтижелері салқын плазмалық өңдеу микропластиктердің БК-лермен тиімді адсорбцияланатын нанобөлшектерге бөлінуіне ықпал ететінін көрсетеді. Алайда адсорбция механизмдері әртүрлі:

- ГЖҚ БК дамыған мезокеуектілігіне байланысты негізінен химиялық адсорбцияны көрсетеді, бұл тесіктер ішіндегі бөлшектердің біркелкі таралуымен расталады.

- КҚ БК микропластикалық агрегаттарды қалыптастыру үшін беттік адсорбцияны көрсетеді, бұл бөлшектердің кеуекті құрылымға терең диффузиясыз басым физикалық адсорбцияны көрсетеді.

Осылайша, микропластикалық ластаушы заттардан суды тазарту үшін БК-ді таңдауда сорбенттің текстуралық сипаттамаларын, оның меншікті бетінің ауданы мен кеуек өлшемін ескеру қажет. Алынған нәтижелер ГЖҚ нанобөлшектерді жою үшін тиімдірек екенін көрсетеді, ал КҚ үлкенірек микропластикалық бөлшектер үшін қолайлы болуы мүмкін.

3.5 Суық плазманың тұрақты органикалық ластағыштарды ыдырату тиімділігі және кинетикалық параметрлері

Суды органикалық ластаушы заттардан тазартудың заманауи әдістері тиімді және экологиялық таза технологияларды қажет етеді. Тұрақты органикалық қосылыстарды жоюдың перспективалы әдістерінің бірі гидроксил радикалдары ($\bullet\text{OH}$), супероксид аниондары ($\text{O}_2^{\bullet-}$) және озон (O_3) сияқты белсенді бөлшектерді генерациялау арқылы органикалық молекулалардың тотығуын қамтамасыз ететін суық плазмалық өңдеу болып табылады. Бұл зерттеуде органикалық ластаушы заттардың плазмалық деградациясының тиімділігін бағалау үшін үлгі бояғыш ретінде метилен көгі (МК) таңдалды және оның ыдырауы әртүрлі рН

мәндерінде (4, 7 және 10) бастапқы концентрациясы 20 ppm ерітіндіде зерттелді.

МК – тоқыма, фармацевтика және тері өнеркәсіптерінің ағынды суларында кездесетін ең көп таралған органикалық бояғыштардың бірі. Модельді ластаушы ретінде оны таңдау келесі факторлармен анықталады:

- Химиялық тұрақтылық – МК– биологиялық және фотохимиялық деградацияға төзімді тұрақты органикалық қосылыс, оны тотықтырғыш суды тазарту әдістерінің тиімділігін бағалауға қолайлы етеді.

- Спектрофотометриялық анықтау мүмкіндігі – Метилен көгі ультракүлгін және көрінетін спектрде ($\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ нм}$) қарқынды сіңіру максимумына ие, бұл оның ыдырауын ультракүлгін спектроКҚопия көмегімен жоғары дәлдікпен сандық бақылауға мүмкіндік береді.

- Молекула заряды және рН әсері – МК – катионды бояғыш, оның құрылымы мен заряды ерітіндінің рН-ына байланысты өзгереді. Бұл плазманың ыдырау тиімділігіне қышқылдық-негіздік ортаның әсерін зерттеуге мүмкіндік береді.

- Тотығу процестерін зерттеуге арналған үлгі қосылыс – Метилен көгінің сулы ерітінділері органикалық қосылыстардың фотокаталитикалық және плазмалық ыдырауын зерттеу үшін жиі пайдаланылады, өйткені оның бұзылуы тұрақты өнеркәсіп өнімдерінің түзілуімен тотығу-тотықсыздану реакциялары арқылы жүреді.

Суық плазманың метилен көгінің ыдырауына әсерін зерттеу үшін концентрациясы 20 ppm болатын МК сулы ерітіндісі дайындалды. Зерттеу әртүрлі рН мәндерінде жүргізілді:

- Қышқыл орта ($\text{pH} = 4$) – Қышқылды ағынды суларды (мысалы, тоқыма және былғары өнеркәсібі) ұқсатады.

- Бейтарап орта ($\text{pH} = 7$) – Стандартты су жағдайында МК деградациясын бағалау.

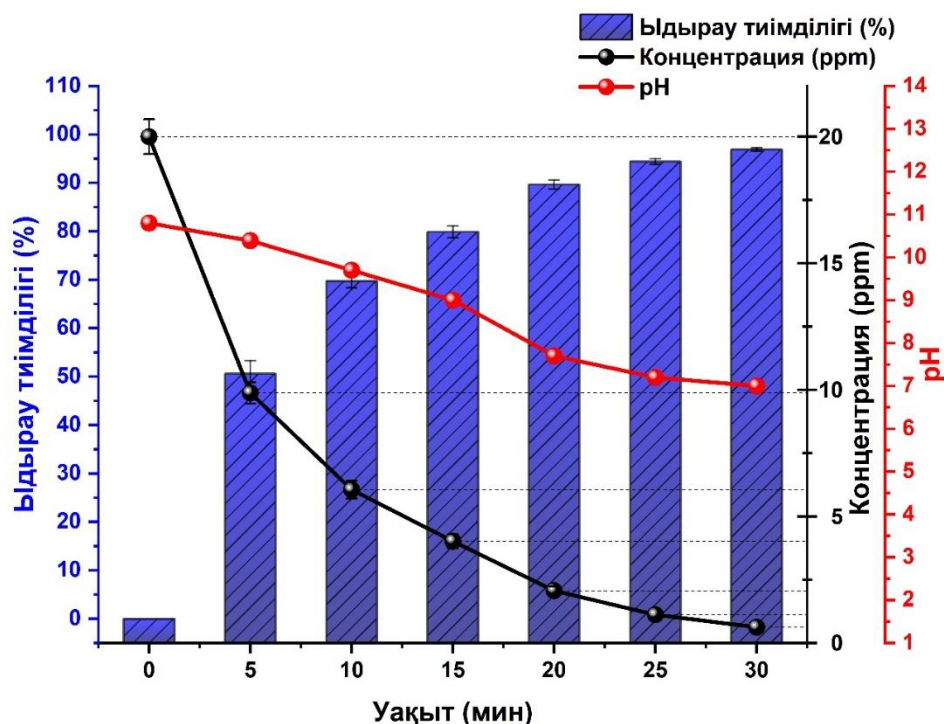
- Сілтілік орта ($\text{pH} = 10$) – Өнеркәсіптік ағынды суларға тән ортада МК ыдырауын талдау.

Бояғыштың ыдырау дәрежесін жазу үшін УК-спектрофотометрия (190–800 нм) қолданылды, мұнда ыдырау динамикасы 664 нм-де сіңіру шыңының қарқындылығының төмендеуімен бағаланды.

Зерттеудің мақсаты: Ерітіндінің рН мәніне байланысты суық плазма әсерінен метилен көгінің ыдырау тиімділігін анықтау және катиондық бояғыштың бұзылуына белсенді плазма бөлшектерінің әсерін анықтау.

Алынған нәтижелер олардың химиялық қасиеттерін және қоршаған ортаның қышқыл-негіз балансын ескере отырып, суды органикалық ластаушы заттардан плазмалық тазарту процесін оңтайландыруға мүмкіндік береді.

Суық плазманы қолдану арқылы рН 10 кезінде метилен көгінің деградациясын зерттеу 31- суретте көрсетілген. Бастапқы кезеңде (0 минут) МК концентрациясы 20,538 ppm құрайды, бұл 3,964 жоғары сіңіргіштікке сәйкес келеді. Алғашқы 5 минут ішінде бояғыш концентрациясының 9880 ppm дейін айтарлықтай төмендеуі байқалды, бұл 50,6% деградацияға тең. Бұл процесс ерітіндінің рН-ның 10,8-ден 10,39-ға дейін төмендеуімен бірге жүреді, бұл құрамында оттегі бар аралық тотығу өнімдерінің түзілуін көрсетеді.



Сурет 33 - Суық плазмада pH = 10 кезінде метилен көгінің ыдырау кинетикасы

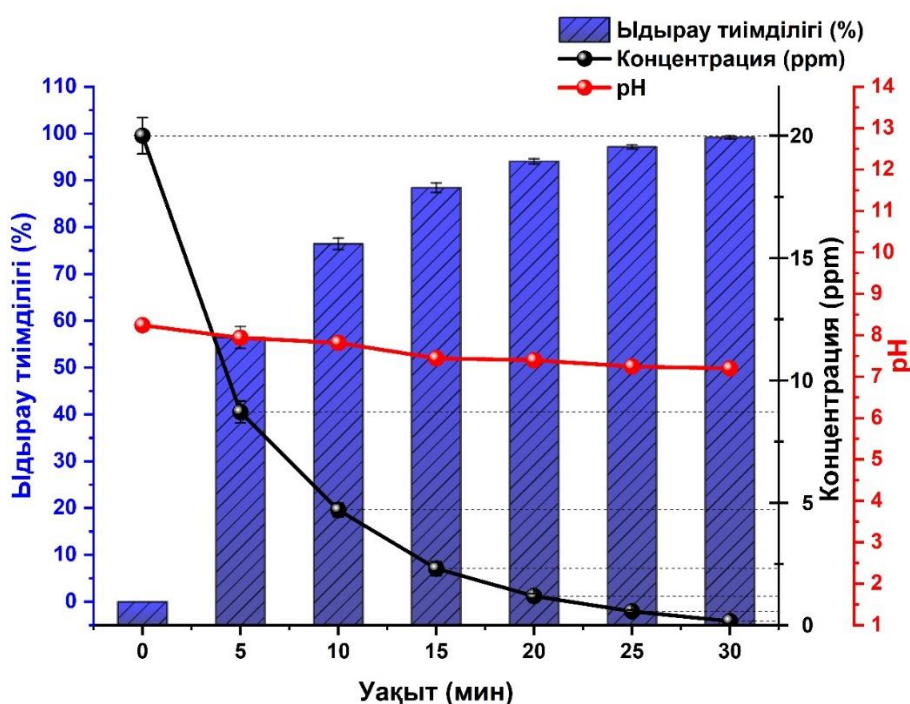
Өндеу уақыты ұлғайған сайын МК концентрациясы да, pH мәні де төмендей береді. 10 минуттан кейін C_t 6,054 ppm дейін төмендейді, ал деградация тиімділігі 69,73% жетеді, бұл pH 9,7-ге дейін төмендеуімен бірге жүреді. 15 минут ыдырағаннан кейін концентрация 4,019 ppm (79,91% ыдырау) құрайды, ал 20 минуттық өндеуден кейін бояғыш құрамы 2,067 ppm (89,67%) дейін төмендейді. Бұл ретте ерітіндінің pH мәні 7,7-ге дейін төмендейді, бұл оттегі бар қосылыстардың, соның ішінде карбон қышқылдарының түзілуінің жалғасуын көрсетеді. 25 минуттық өндеуден кейін МК концентрациясы 1,117 ppm (94,42% ыдырау) дейін төмендеді және pH 7,2 дейін төмендеді. Максималды ыдырау тиімділігіне (96,90%) 30 минуттық өндеуден кейін, қалдық бояғыш концентрациясы небәрі 0,621 ppm болғанда және pH бейтарап мәнге (7,0) жеткенде қол жеткізіледі.

МК ыдырауының негізгі аспектілерінің бірі - қоршаған ортаның pH әсері. Бастапқы pH 10,8 болғанда плазмалық өндеу эксперименттің соңында pH 7,0-ге дейін төмендеуіне әкелді. Бұл органикалық қышқылдар сияқты оттегі бар радикалдардың және ыдырау өнімдерінің белсенді түзілуін растайды. Ерітіндіні бейтараптандыру бояудың төмен молекулалық қосылыстарға толық тотығуын көрсетеді.

31 суретте метилен көгінің pH 7 ыдырауы салқын плазманың көмегімен зерттелді. Ерітіндіні дайындау кезінде бастапқы pH мәні біршама жоғары болып шықты (8,243), бұл бояудың еру ерекшеліктеріне байланысты болуы мүмкін. Плазмамен өндеу кезінде бояғыш концентрациясының, оның ыдырау тиімділігінің және ортаның pH төмендеуінің елеулі өзгерістері байқалды.

Бастапқы кезеңде (0 минут) МК концентрациясы 20 000 ppm және сіңіру 3,861 болды. Тозудың алғашқы 5 минутында St концентрациясы 8,711 промиллеге дейін төмендеді, бұл 56,45% деградация тиімділігіне сәйкес келеді. Бұл реакция кезінде оттегі бар қосылыстардың түзілуін көрсететін рН 8,243-тен 7,939-ға дейін төмендеуімен бірге жүреді. Өңдеу уақыты ұлғайған сайын бояғыш концентрациясының одан әрі төмендеуі байқалады.

10 минуттан кейін St 4,708 ppm дейін төмендейді (деградация тиімділігі 76,46%) және рН 7,818 жетеді. 15 минуттан кейін МК концентрациясы рН 7,444 дейін төмендеуімен қатар жүретін 2,312 ppm (88,44% ыдырау) құрайды. 20 минуттық емдеуден кейін St 1,185 ppm (94,08%) жетеді, рН 7,398 дейін төмендей береді.



Сурет 34 - Суық плазмада рН = 7 кезінде метилен көгінің ыдырау кинетикасы

25 минуттан кейін қалдық концентрация небәрі 0,564 ppm (97,18%) және рН 7,245 құрайды. Деградацияның максималды тиімділігіне (99,19%) 30 минуттан кейін, қалдық бояғыш концентрациясы 0,162 ppm болғанда және рН 7,200 тұрақтандырылғанда қол жеткізіледі.

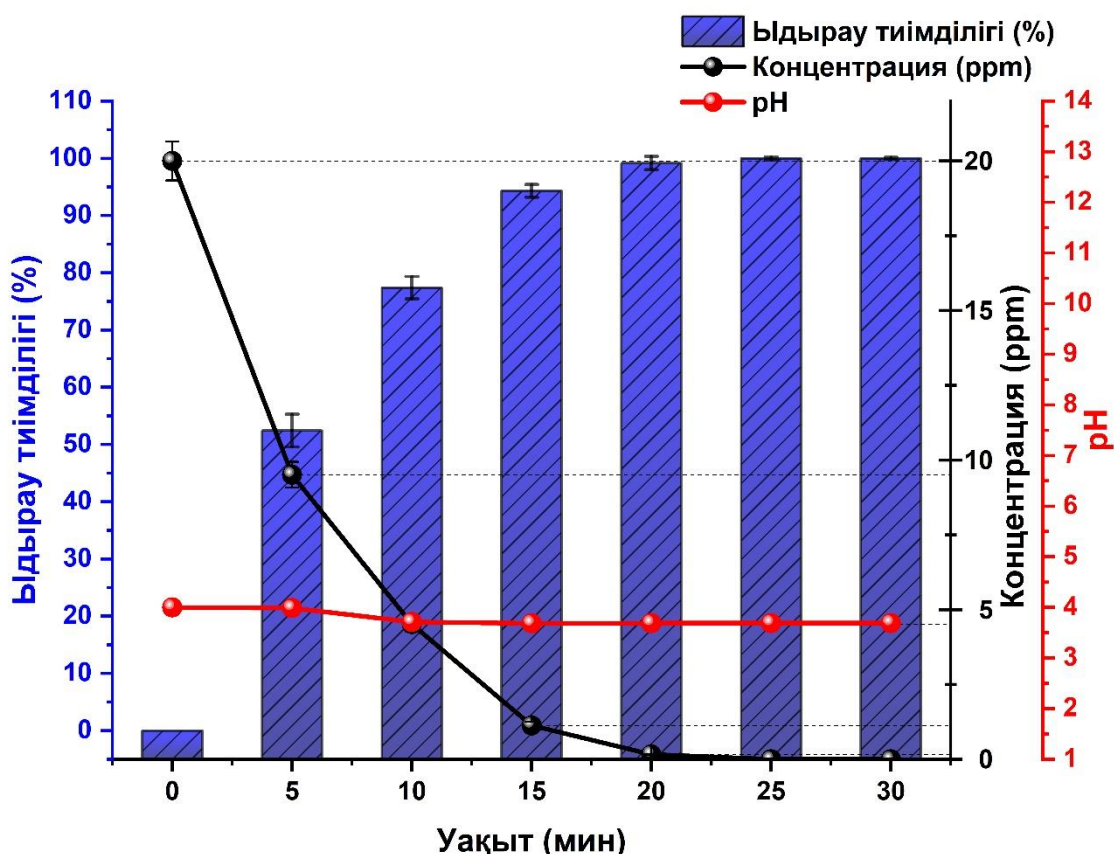
Бұл тәжірибенің ерекшелігі рН бастапқы 8,243-тен 7,200-ге дейін біртіндеп төмендеуі болып табылады, бұл органикалық қышқылдар және бояғыштардың ыдырау өнімдері сияқты оттегі бар тотығу өнімдерінің түзілуін көрсетеді. рН төмендеуі айқынырақ болған рН 10 кезіндегі тәжірибеден айырмашылығы, рН 7 кезінде процесс біркелкі жүреді, бұл қышқылдық аралық өнімдердің аз қарқынды түзілуін көрсетуі мүмкін.

Әрі қарай, рН 4 кезінде қышқылдық жағдайлар органикалық ластаушы заттардың тотығу процесінде маңызды рөл атқарады, белсенді оттегі түрлерінің

($O\bullet$, $OH\bullet$, O_3) түзілуіне және олардың реактивтілігіне әсер етеді. Ұсынылған деректер рН 4 кезінде МК деградациясының жоғары жылдамдықпен жүретінін және 25 минуттық өңдеуден кейін бояудың толық жойылуына қол жеткізетінін көрсетеді. Бастапқы кезеңде (0 минут) метилен көгінің концентрациясы рН 4 кезінде 20 ppm құрайды. Алғашқы 5 минут ішінде сіңіру қарқындылығы 3,861-ден 1,851-ге дейін төмендейді, ал St концентрациясы 9,509 ppm дейін төмендейді, бұл 52,45% деградацияға сәйкес келеді. Бұл қышқыл ортада белсенді оттегі бөлшектерінің жоғары реактивтілігін растайды.

10 минуттық өңдеуден кейін МК концентрациясы 4,520 ppm дейін төмендейді, ыдырау тиімділігі 77,40% жетеді, ал рН біртіндеп 3,712 дейін төмендейді. Суық плазманың одан әрі әсері концентрацияның күрт төмендеуіне әкеледі: 15 минуттан кейін St бар болғаны 1,133 ppm (94,34% ыдырау), ал 20 минуттан кейін – 0,162 ppm (99,19%).

Ең жоғары ыдырау дәрежесіне МК концентрациясы 0,000 ppm болғанда 25 минуттық өңдеуден кейін жетеді, бұл 100% ыдырауға сәйкес келеді. Бұл қышқылдық жағдайда бояудың толық ыдырауын көрсетеді. рН мәндері 20 минуттық өңдеуден кейін 3,690 деңгейінде салыстырмалы түрде тұрақты болып қалады.



Сурет 35 - Суық плазмада рН=4 кезінде метилен көгінің ыдырау кинетикасы

Кесте 15 – Әртүрлі рН кезінде МК ыдырауының салыстырмалы талдауы

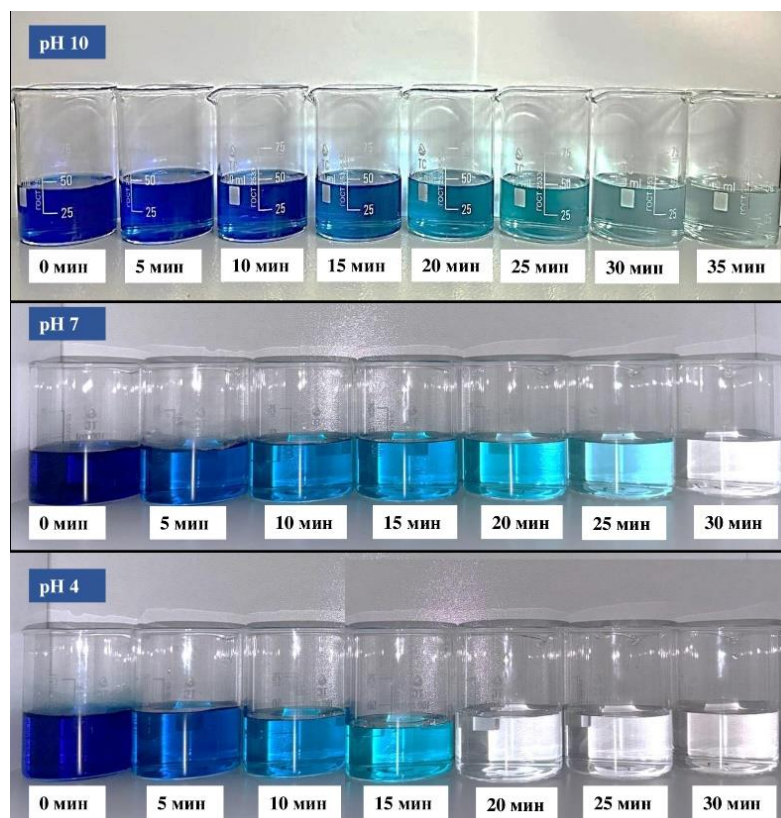
Параметр	рН 4	рН 8	рН 10
50% ыдырау уақыты	5 мин	5 мин	5 мин
75% ыдырау уақыты	10 мин	10 мин	10 мин
90% ыдырау уақыты	15 мин	20 мин	25 мин
Толық ыдырау (100%)	25 мин	30 мин	Қол жеткізілмеді
Соңғы рН	3 690	7200	7000

Суық плазмалық әдіспен МК ыдырау тиімділігін үш рН мәндерінде зерттеу: 4, 7 және 10, ең маңызды сәттері:

– рН 4 кезінде ыдырау процесі ең тиімді. Бұл қышқыл ортада органикалық қосылыстардың тотығуында шешуші рөл атқаратын гидроксил радикалдарының (ОН•) көбірек түзілуімен түсіндіріледі.

– рН 7 кезінде деградацияның тиімділігі де жоғары, бірақ МК-ны толығымен жою үшін ұзағырақ уақыт қажет.

– рН 10 кезінде ыдырау процесі баяу жүреді, бұл сілтілі ортада ОН• белсенділігінің төмендеуімен байланысты.



Сурет 36 - Өңдеу уақытына байланысты әртүрлі рН мәндерінде (рН 10, рН 7, рН 4) суық плазмадағы метилен көгінің ыдырауындағы көрнекі өзгерістер

Қышқыл орта (рН 4) метилен көгінің суық плазма арқылы ыдырауы үшін оңтайлы болып табылады, 25 минут ішінде 100% ыдырауды қамтамасыз етеді.

pH 7 кезінде процесс тұрақты, бірақ баяу жүреді және толық ыдырау 30 минуттан кейін жүзеге асырылады. pH 10 кезінде процестің тиімділігі төмен, ал 100% ыдырауға 30 минутта да қол жеткізілмейді. Осылайша, суық плазма метилен көгін ыдыратудың тиімді әдісі болып табылады және бұл әдістің жұмыс істеуінің оңтайлы шарттары pH 4, бұл тотығу процестерінде белсенді $\text{OH}\cdot$ гидроксил радикалдарының жоғары концентрациясына байланысты.

3.5.1 Орагникалық ластағыштардың ыдырау механизмі: pH әсері және кинетикалық заңдылықтары

Суық плазмадағы метилен көгінің (MB, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) ыдырауы гидроксил радикалдары ($\text{OH}\cdot$), озон (O_3), сутегі асқын тотығы (H_2O_2) және бос электрондар сияқты реактивті түрлермен басталған радикал және тотығу реакцияларының комбинациясы арқылы жүреді. pH-ның МК ыдырау жылдамдығына әсері белсенді оттегі түрлерінің тұрақтылығының өзгеруіне, сондай-ақ түсті органикалық қосылыстармен әрекеттесу сипатына байланысты.

pH 4, 7 және 10 жағдайында метилен көк ерітіндісінің (20 ppm) ыдырауы бойынша алынған тәжірибелік деректер ыдырау жылдамдығының айтарлықтай айырмашылығын көрсетеді:

- pH = 4 кезінде бояғыштың ең жылдам және толық ыдырауы байқалады, 25 минутта 100% минералдануға жетеді. Бұл бояу молекулаларына тұрақты және белсенді түрде әсер ететін қышқыл ортада $\text{OH}\cdot$ және O_3 жоғары концентрациясымен түсіндіріледі. Деградация бояғыштың π -жүйесіне $\text{OH}\cdot$ тотығу шабуылынан басталып, ароматты сақинаның үзілуіне және төмен молекулалық аралық өнімдердің (альдегидтер, кетондар, органикалық қышқылдар) түзілуіне әкеледі, олар кейіннен CO_2 , SO_4^{2-} , NO_3^- және NH_4^+ дейін минералданады.

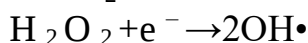
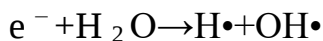
- pH = 7 (бейтарап орта) кезінде ыдырау жылдамдығы біршама баяулайды, бірақ процестің тиімділігі жоғары болып қалады – 30 минут ішінде 99,19% ыдырау. Бұл жағдайда $\text{OH}\cdot$ радикалдары мен озон да негізгі рөл атқарады, бірақ реакция өркендеген сайын ерітіндінің pH-ы біртіндеп төмендейді (8,2-ден 7,2-ге дейін), бұл белсенді оттегі түрлерін тұрақтандыруға көмектеседі.

- pH = 10 (сілтілі орта) кезінде ыдырау қышқылдық жағдайға қарағанда баяу жүреді, бірақ бәрібір 30 минутта 96,89% жетеді. Жоғары pH кезінде озон аз тұрақты және тезірек ыдырайды, ал $\text{OH}\cdot$ радикалдары гидроксид иондарымен әрекеттесіп, оттегінің аз реактивті түрлерін түзе алады, бұл ыдырау тиімділігін төмендетеді.

2. Суық плазмада белсенді оттегі түрлерінің генерациясы

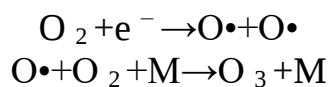
МК ыдырауына жауапты оттегінің негізгі радикалды және молекулалық формалары келесі реакциялар арқылы түзіледі:

Гидроксил радикалдарының түзілуі ($\text{OH}\cdot$)



Бұл радикалдар бояғыш молекуласының ароматтысақинасын бұзатын күшті тотықтырғыштар болып табылады.

Озон (O₃) түзілуі

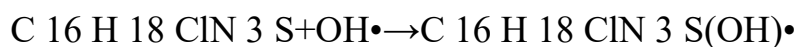
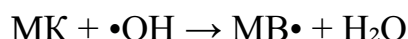


(мұндағы М - артық энергияны сіңіретін молекула)

Озон сонымен қатар МК ароматтыжүйесімен әрекеттесіп, оның ыдырауына ықпал ететін күшті тотықтырғыш болып табылады.

Метилен көгінің алғашқы тотығуы

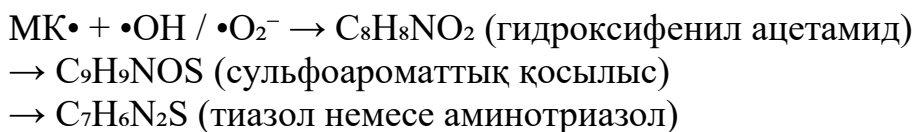
Метилен көгі (МВ): C₁₆H₁₈N₃S⁺·Cl⁻, •ОН радикалы N,N-диметил амин тобына шабуыл жасайды:



Метилен көгінің π-электрон жүйесі бұзылады → молекула түссізденеді (деколорация)

Сақиналы құрылымның ашылуы және аралық өнімдердің түзілуі

Фенотиазин сақинасының ашылуы:



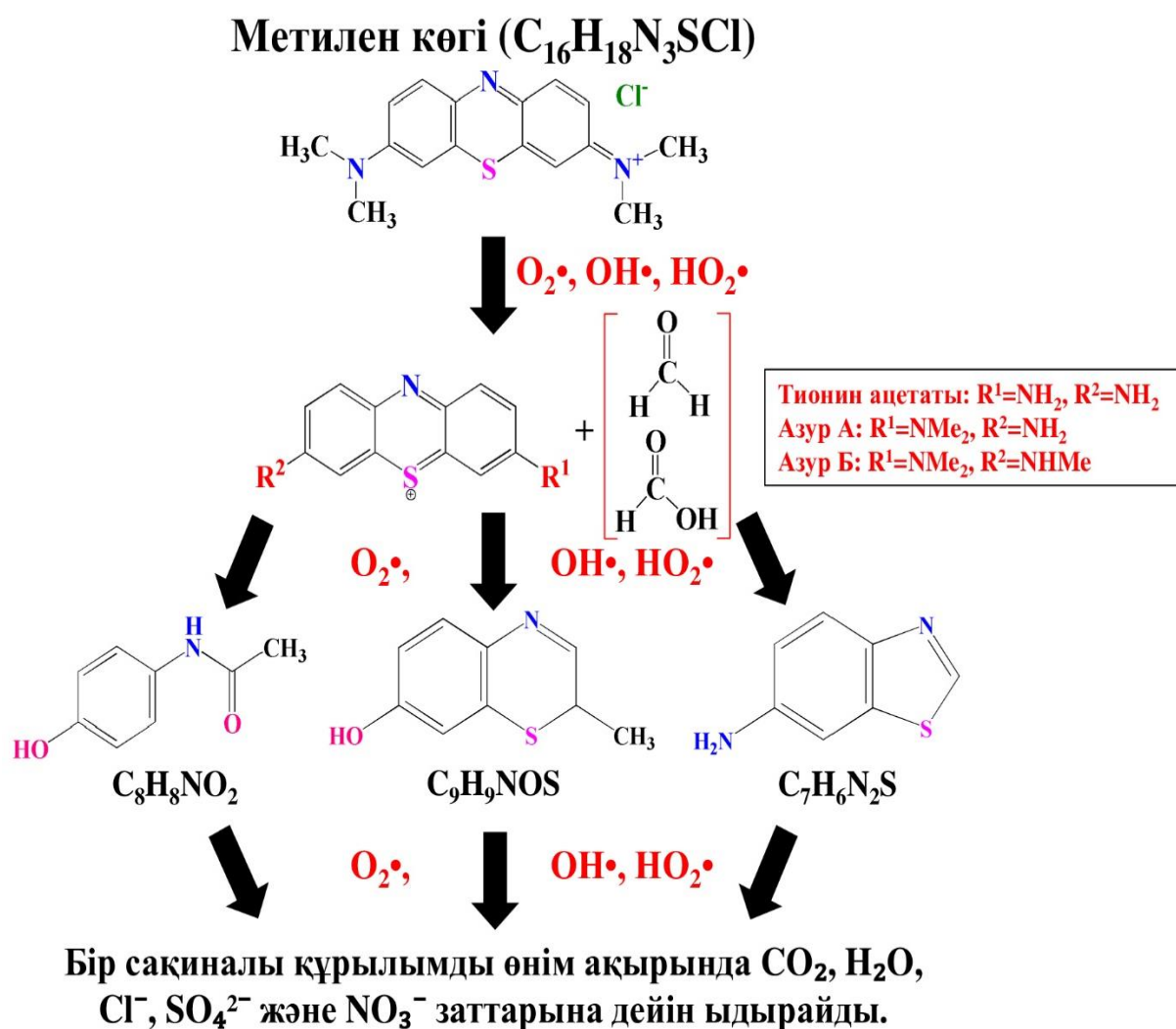
Аралық өнімдердің терең тотығуы, яғни гидроксифенил ацетамид реакциясы:



Кейінгі сатылар:

Қышқылдар → газдарға дейін:





Сурет 37 - Суық плазмадағы метилен көг

Кесте 16 - Метилен көгінің минерализация реакциялары (соңғы саты)

Элемент	Ыдырау реакциясы	Өнім
C	$-CH_3 + \bullet OH \rightarrow CO_2 + H_2O$	Көмірқышқыл газы
S	$-S- + \bullet OH \rightarrow SO_4^{2-}$	Сульфат
N	$-NH_2 + \bullet OH \rightarrow NO_3^-$	Нитрат
Cl	$Cl^- \rightarrow Cl^-$	Хлорид (ерітіндіде қалады)

Қорытынды химиялық сатыларды қарастырсақ [141]:

1. Инициация (радикал түзілуі): $MB + \bullet OH \rightarrow MB\bullet + H_2O$
2. Сақина ашылуы: $MB\bullet \rightarrow ROS \rightarrow C_8H_8NO_2, C_9H_9NOS, C_7H_6N_2S$
3. Аралық өнімдердің тотығуы: $R-COOH \rightarrow \bullet OH \rightarrow CO_2 + H_2O$
4. Минерализация: Барлық органикалық заттар $\rightarrow CO_2, H_2O, NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-$

Гидроксил шабуылының нәтижесінде ароматтысақина ыдырап, төмен молекулалық органикалық фрагменттерді түзеді, кейін олар минералданады.

Кесте 17 - рН-ның ыдырау кинетикасына әсері

рН	Соңғы ыдырау тиімділігі	Процестің кинетикасы	Айырмашылықтардың себептері
рН = 4	100% (25 мин)	Жылдам, сызықтық деградация	Жоғары $\text{OH}^\bullet$ және O_3 тұрақтылығы, күшейтілген тотығу
рН = 7	99,19% (30 мин)	Орташа жоғары жылдамдық	Бейтарап рН ұстап тұру жоғары радикалды белсенділікке ықпал етеді
рН = 10	96,89% (30 мин)	Баяу реакция	$\text{OH}^\bullet$ радикалдардың тұрақтылығы төмен, озон тез ыдырайды

Алынған мәліметтерден МК ең тиімді ыдырауы қышқылдық жағдайда $\text{OH}^\bullet$ және O_3 максималды концентрациясымен байланысты рН = 4 кезінде қол жеткізілетіні анық. Бейтарап ортада реакция да тиімді болып қалады, бірақ ұзағырақ уақыт алады. Сілтілік рН кезінде ыдырау баяулайды, бұл тотықтырғыштардың тұрақтылығының төмендеуімен түсіндіріледі. зерттеулерде [142] рН 3–4 кезінде суық плазма максималды $\text{OH}^\bullet$ мазмұнына байланысты бояғыштарды ең тиімді ыдырататынын көрсетті. Жұмыс [143] рН > 9 кезінде тотығу тиімділігі төмендейтінін көрсетті, бұл біздің бақылауларымызға сәйкес келеді [144], рН 6–7 белсенді түрлердің тұрақтылығы мен деградация тиімділігі арасында жақсы тепе-теңдік байқалатын аралық аймақ болып табылады.

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Суық плазмамен өңдеу нәтижесінде микропластиктердің полимерлік тізбектері қарқынды түрде фрагментацияланып, олардың өлшемдері субмикрондық және наномасштабтық диапазонға дейін төмендейтіні дәлелденді. Меламин шайыры негізіндегі микропластик бөлшектерінің өлшемі 2004,4 нм-ден 68,8 нм-ге дейін, ал полистирол бөлшектерінің өлшемі 1030,9 нм-ден 41,6 нм-ге дейін азайды, бұл суық плазманың микропластиктерді ұсақ бөлшектерге дейін ыдырату қабілетін көрсетеді.

2. Суық плазмамен өңдеу кезінде микропластиктердің химиялық құрылымында $C=C$ және $C-H$ байланыстарының үзілуі нәтижесінде тотықтыру деструкциясы жүреді. 1мл ерітіндідегі микропластиктердің концентрациясы 26630-дан(бөлшек саны) 78160-ге көбейіп ұсақ нанобөлшектерге дейін бөлшектенетіні дәлелденді.

3. Микропластиктердің ыдырау өнімдерін тазарту процесінде наноқұрылымды БК-дің жоғары адсорбциялық қабілеттілігі анықталды. БК-дің меншікті бет ауданы мен микрокеуектік көлемінің төмендеуі, оның бетінде нанопластик бөлшектерінің жиналуына байланысты екені анықталды. Сонымен қатар, ТГА нәтижесінде 100–400°C аралығында көмір массасының жоғалуы адсорбцияланған органикалық қосылыстардың термиялық бұзылуымен байланыстырылды.

4. Суық плазма тұрақты органикалық бояғыштарды тиімді түрде ыдырататыны дәлелденді. Метилен көгінің толық деградациясы рН 4 жағдайында 25 минут ішінде 100% жетті, ал рН 7 және рН 10 жағдайларында бұл процесс 30–35 минутқа дейін созылды, бұл қышқылды-сілтілі ортаның плазмохимиялық деструкция кинетикасына әсер ететінін көрсетеді.

Зерттеу нәтижелері суық плазма мен сорбция әдістерін біріктіре қолданудың микропластиктер мен органикалық ластағыштарды тиімді түрде жоюға мүмкіндік беретінін көрсетіп, оны болашақта су тазалау технологияларында қолдануға болатын перспективалық әдіс ретінде қарастыруға негіз бола алады.

ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Всемирная организация здравоохранения. Питьевая вода // ВОЗ: веб-сайт. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water> 01.04.2025.
- 2 The United Nations World Water Development Report 2022 on Groundwater: A Synthesis // Big Earth Data.- 2022. - Т.6, №3. - Р. 1–7. DOI: 10.1080/27678490.2022.2090867. [Taylor & Francis Online](#)+2Семантический Учёный+2Taylor & Francis Online+2.
- 3 Ziani K., Ioniță-Mîndrican C.-B., Mititelu M. и др. Microplastics: A Real Global Threat for Environment and Food Safety: A State of the Art Review // Nutrients. - 2023. - Т. 15, №3. – 617 с. DOI: 10.3390/nu15030617. [PubMed](#)+6MDPI+6SCIRP+6.
- 4 Chen Q., Zhao H., Liu Y., Jin L., Peng R. Factors Affecting the Adsorption of Heavy Metals by Microplastics and Their Toxic Effects on Fish // Toxics. - 2023. - Т. 11, № 6. – 490 с. DOI: 10.3390/toxics11060490.
- 5 Inviker. Types of Plastic in the Industrial Sector // Inviker: веб-сайт. <https://inviker.com/en/blog/packaging-tips/types-of-plastic-in-the-industrial-sector/> 01.04.2025.
- 6 Бексейтова К.С., Байменов А.Ж., Жантикеев У.Е. и др. Загрязнение пресной воды микропластиком: источники, последствия и стратегии смягчения (обзор литературы) // Вестник НЯЦ РК. - 2024. - Вып. 1(97). - С. 34–43. DOI: 10.52676/1729-7885-2024-1-34-44.
- 7 Choe S., Kim Y., Won Y., Myung J. Bridging Three Gaps in Biodegradable Plastics: Misconceptions and Truths About Biodegradation // Frontiers in Chemistry. - 2021. - Т. 9. – 671750 p. DOI: 10.3389/fchem. 2021. 671750.
- 8 Jiang B., Kauffman A., Li L. и др. Health Impacts of Environmental Contamination of Micro- and Nanoplastics: A Review // Environmental Health and Preventive Medicine. - 2020. - Т. 25. - С. 10. DOI: 10.1186/s12199-020-00870-9.
- 9 Plastic Pollution Coalition. Microplastics, Nanoplastics, and You // Plastic Pollution Coalition: веб-сайт. <https://www.plasticpollutioncoalition.org/blog/2023/1/27/microplastics-nanoplastics-and-you>. 01.04.2025.
- 10 Massy J. Thermoplastic and Thermosetting Polymers // В кн.: Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics. - 2017. - Р. 129–154. DOI: 10.1007/978-3-319-54831-9_5.
- 11 Joksimovic N., Selakovic D., Jovicic N. и др. Nanoplastics as an Invisible Threat to Humans and the Environment // Journal of Nanomaterials. - 2022. - Т. 2022. - 6707819 с. — DOI: 10.1155/2022/6707819.
- 12 Yee, M. S.-L. и др. Impact of Microplastics and Nanoplastics on Human Health // Nanomaterials. - 2021. - Т. 11, № 2. - С. 496. DOI: 10.3390/nano11020496.
- 13 Sailaukhanuly Y., Toshtay K., Tauanov Z., Azat S., Berndtsson R. Microplastics in freshwater systems: A review of classification, sources, and environmental impacts // Chemical Engineering Journal Advances. – 2024. – 17 p.
- 14 Sailaukhanuly Y., Popova A., Mansur T., Bexeitova K., Toshtay K., Tovassarov A., Tasmagambetova A. Preliminary Study and Assessment of Drinking

Water from Almaty, Kazakhstan // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2022. – 10 c.

15 Plastic Pollution by Country. World Population Review. Available online: <https://worldpopulationreview.com/country-rankings/plastic-pollution-by-country> 20.08.2024.

16 Ahamada R.N., Doğruöz G. N. Microplastics in Our Planet: Source, Distribution, Effects and Biodegradation // Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi - C Yaşam Bilimleri Ve Biyoteknoloji. — 2020. — Vol. 9, №2. — P. 284–303. DOI: 10.18036/estubtdc.656857.

17 Haque, F. N., Fan, C. Microplastics in the Marine Environment: A Review of Their Sources, Formation, Fate, and Ecotoxicological Impact // Marine Pollution – Recent Developments [Working Title] / ed. by IntechOpen. — Oct. 2022. — DOI: 10.5772/intechopen.107896.

18 Bhardwaj L. K., Rath P., Yadav P., Gupta U. Microplastic contamination, an emerging threat to the freshwater environment: a systematic review // Environmental Systems Research. — 2024. — Vol. 13, №1. DOI: 10.1186/s40068-024-00338-7.

19 Polprasert C., Yeemin T., Sutthacheep M., Kamngam S. [et al.]. Marine ecosystems and emerging plastic pollution // Marine Plastics Abatement / ed. by IWA Publishing. - 2023. - P. 85–104. DOI: 10.2166/9781789063202_0085.

20 Kudzin M. H., Piwowarska D., Festinger, N., Chruściel J.J. Risks Associated with the Presence of Polyvinyl Chloride in the Environment and Methods for Its Disposal and Utilization // Materials, 2023. - №17(1). – 173 p. 10.3390/ma17010173

21 Verster C., Minnaar K., Bouwman H. Marine and Freshwater Microplastic Research in South Africa // Integr Environ Assess Manag 2017. - №13. – P. 533–535. doi:10.1002/ieam.1900.

22 Van wenberghe L., Devriese L., Galgani F., Robbens J., Janssen C.R. Microplastics in Sediments: A Review of Techniques, Occurrence and Effects // Mar Environ Res. - 2015. - №111. – P. 5–17. doi:10.1016/j.marenvres.2015.06.007.

23 Kwon J.-H., Kim J.-W., Pham D.T., Jung J. [et al.]. Microplastics in Food: A Review on Analytical Methods and Challenges // International Journal of Environmental Research and Public Health. — 2020. — Vol. 17, № 18. DOI: 10.3390/ijerph17186710.

24 Cox K.D., Covernton G.A., Davies H.L., Dower J.F., Juanes F., Dudas S.E. Human Consumption of Microplastics // Environ Sci Technol. – 2019.- №53. – P.7068–7074, doi:10.1021/acs.est.9b01517.

25 Wagner M., Lambert S. (eds.) Freshwater Microplastics: Emerging Environmental Contaminants?. — Cham: Springer, 2018. — 302 p. DOI: 10.1007/978-3-319-61615-5.

26 Kye H., Kim J., Ju S., Lee J., Lim C., Yoon Y. Microplastics in Water Systems: A Review of Their Impacts on the Environment and Their Potential Hazards // Heliyon. – 2023. - №9. – 4359 p. doi:10.1016/j.heliyon.2023.e14359.

27 Lambert S., Wagner M. Microplastics Are Contaminants of Emerging Concern in Freshwater Environments: An Overview. – 2018. - P. 1–23.

28 Braun M., Mail M., Krupp A.E., Amelung W. Microplastic Contamination of Soil: Are Input Pathways by Compost Overridden by Littering? // *Science of The Total Environment*. – 2023. – №855. – 158889 p. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.158889.

29 Barboza L.G.A., Dick Vethaak A.; Lavorante, B.R.B.O.; Lundebye, A.-K.; Guilhermino, L. Marine Microplastic Debris: An Emerging Issue for Food Security, Food Safety and Human Health // *Mar Pollut Bull*. – 2018. – №133. – P. 336–348. doi:10.1016/j.marpolbul.2018.05.047.

30 Conti G.O., Ferrante M., Banni M., Favara C., Nicolosi I., Cristaldi A., Copat C. Micro- and Nanoplastics in Edible Fruits and Vegetables: A First Assessment of Dietary Risk for the General Population // *Environmental Research*. – 2020. - №187.- 109677 p. DOI: 10.1016/j.envres.2020.109677.

31 Yin J., Ju Y., Qian H., Wang J., Miao X., Zhu Y., Zhou L., Ye L. Nanoplastics and Microplastics May Be Damaging Our Livers // *Toxics*. – 2022. - №10. – 586 p. doi:10.3390/toxics10100586.

32 Scheurer M., Bigalke M. Microplastics in Swiss Floodplain Soils // *Environ Sci Technol*. – 2018. - №52. – P. 3591–3598. doi:10.1021/acs.est.7b06003.

33 Vethaak A.D., Legler J. Microplastics and Human Health // *Science* (1979). – 2021. -№371. – P. 672–674, doi:10.1126/science.abe5041.

34 Huerta Lwanga E., Mendoza Vega J., Ku Quej V., Chi J. de los A., Sanchez del Cid L., Chi C., Escalona Segura G., Gertsen H., Salánki T., van der Ploeg M. et al. Field Evidence for Transfer of Plastic Debris along a Terrestrial Food Chain // *Sci Rep* 2017. - №7. – 14071 p. doi:10.1038/s41598-017-14588-2.

35 Dris R., Gasperi J. Saad, M. Mirande C., Tassin, B. Synthetic Fibers in Atmospheric Fallout: A Source of Microplastics in the Environment? *Mar Pollut Bull* 2016. - №104. – P. 290–293. doi:10.1016/j.marpolbul.2016.01.006.

36 Welden N.A.C., Cowie P.R. Long-Term Microplastic Retention CBKses Reduced Body Condition in the Langoustine, *Nephrops Norvegicus* // *Environmental Pollution*. – 2016. - №218. – P. 895–900. doi:10.1016/j.envpol.2016.08.020.

37 Prata J.C. Airborne Microplastics: Consequences to Human Health? // *Environmental Pollution*. – 2018. - № 234. – P. 115–126. doi:10.1016/j.envpol.2017.11.043.

38 Van Cauwenberghe L., Janssen C.R. Microplastics in Bivalves Cultured for Human Consumption // *Environmental Pollution*. – 2014. - №193. – P. 65–70, doi:10.1016/j.envpol.2014.06.010.

39 Liebezeit G., Liebezeit E. Non-Pollen Particulates in Honey and Sugar // *Food Additives & Contaminants: Part A*. – 2013. - №30. – P. 2136–2140, doi:10.1080/19440049.2013.843025.

40 Gautam R., Jo J., Acharya M., Maharjan A., Lee, D., K.C., P.B., Kim, C., Kim, K., Kim, H., Heo, Y. Evaluation of Potential Toxicity of Polyethylene Microplastics on Human Derived Cell Lines // *Science of The Total Environment*. - 2022. - №838. – 156089 p. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.156089.

41 Bianchi M., del Valle I., Tapia C. Material Productivity, Socioeconomic Drivers and Economic Structures: A Panel Study for European Regions // *Ecological Economics*. - 2021. - № 183. – 106948 p. doi:10.1016/j.ecolecon.2021.106948.

42 Mattsson K., Johnson E.V., Malmendal A., Linse S., Hansson L.-A., Cedervall T. Brain Damage and Behavioural Disorders in Fish Induced by Plastic Nanoparticles Delivered through the Food Chain // *Sci Rep.* – 2017. - №7. – 11452 p. doi:10.1038/s41598-017-10813-0.

43 Uogintė I., Vailionytė A., Skapas M., Bolanos D., Bagurskienė E., Gruslys V., Aldonytė R., Byčenkienė S. New Evidence of the Presence of Micro- and Nanoplastic Particles in Bronchioalveolar Lavage Samples of Clinical Trial Subjects // *Heliyon.* – 2023. - № 9. – 19665 p. doi:10.1016/j.heliyon.2023.e19665.

44 Wang J., Liu X., Li Y., Powell T., Wang X., Bai J., Zhang Y. Exposure to Microplastics and Associated Health Risks: A Global Perspective. *Environment International.* – 2022. - №158. – 107199 p. DOI: 10.1016/j.envint.2022.107199.

45 Wibowo A.T., Nugrahapraja H., Wahyuno R.A., Islami I., Haekal M.H., Fardiansyah Y., Sugiyo P.W.W., Putro Y.K., FBKzia F.N., Santoso H., et al. Microplastic Contamination in the Human Gastrointestinal Tract and Daily Consumables Associated with an Indonesian Farming Community // *Sustainability* 2021. - №13. - 12840 p. doi:10.3390/su132212840.

46 Zhang N., Li Y., Bin He H.R., Zhang J.F., Ma G.S. You Are What You Eat: Microplastics in the Feces of Young Men Living in Beijing // *Science of The Total Environment.* – 2021. - №767. – 144345 p doi:10.1016/j.scitotenv.2020.144345.

47 Kannan, K., Vimalkumar, K. A Review of Human Exposure to Microplastics and Insights Into Microplastics as Obesogens. *Front Endocrinol (LBSKsanne)* 2021, 12, doi:10.3389/fendo.2021.724989.

48 Yang Z., Wang M., Feng Z., Wang Z., Lv M., Chang J., Chen L., Wang C. Human Microplastics Exposure and Potential Health Risks to Target Organs by Different Routes: A Review // *Curr Pollut Rep.* – 2023. - №9. – P. 468–485. doi:10.1007/s40726-023-00273-8.

49 Thompson R.C., Olsen Y., Mitchell R.P., Davis A., Rowland, S.J., John, A.W.G., McGonigle, D., Russell, A.E. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science* (1979). – 2004. - № 304. – P. 838–838. doi:10.1126/science.1094559.

50 Shannon M. A., Bohn P. W., Elimelech M., Georgiadis J. G., Marinas B. J., Mayes A.M. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 2008. - №452(7185). – P. 301–310. <https://doi.org/10.1038/nature06599>.

51 Matilainen A., Vepsäläinen M., Sillanpää M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010. - №159(2). – P. 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.007>.

52 Méndez E., Rousset F., Prados M. Water pollution by organic compounds and treatment perspectives // *Water Research*, 2020. - №185. – 116305 p. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116305>.

53 Díaz-Flores P.E., Domínguez J.R., González T. (). Decontamination of water with advanced oxidation processes // *Chemical Engineering Journal.* – 2017. - №312. – P. 220–232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.125>.

54 Díaz A., Devesa-Rey R., Barral M.T. Water treatment processes for the removal of organic contaminants: A review. *Environmental Science and Pollution*

Research, 2018. - № 25(17). – P. 16621–16640. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2110-3>.

55 Sillanpää M., Ncibi M. C., Matilainen A., Vepsäläinen M. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review // Chemical Engineering Journal. - 2018. - №344. – P. 400–414. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.021>.

56 Wan Z., Zhang Y., Wang X., Zhang S. Removal of microplastics from water by filtration: A review. Water Research, 2022. - №213. – 118179 p. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118179>.

57 Uurasjärvi E., Hartikainen S., Setälä O., Lehtiniemi M., Koistinen A. Microplastic removal by wastewater treatment: Influence of physicochemical properties // Water Research, 2020. - № 178. – 115847 p. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115847>.

58 Enfrin M., Dumée L.F., Lee J. Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes: Removal and fate. Water Research, 2021. - №182. – 115913 p. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115913>.

59 Risch S.J., Adlhart C. Chitosan-based nanofiber sponges for the removal of microplastics from water // Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. - №9(2). – 105169 p. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105169>.

60 Kalsido J., Al-Qodah Z., Al-Shannag M. Electrocoagulation technique for removal of microplastics from wastewater: Mechanisms and efficiency // Separation and Purification Technology, 2022. - №291. – 120984 p. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120984>.

61 Shen M., Zhang Y., Zhou C. The application of electrocoagulation in microplastic removal: A comprehensive review // Chemical Engineering Journal, 2022. - №431. – 133789 p. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133789>.

62 Bexeitova K., Zhantikejev U., Yeszhan Y., Sapargali I., Kudaibergenov K., Toshtay K., Mikhalovsky S., Amrousse R., Berndtsson R., Azat S. Evaluating Microplastic Detection Techniques in Human-Impacted Water Systems: A Mini-Review // ES Energy and Environment. – 2024. – Vol. 25. – 15 p. DOI: 10.30919/esee1233. – CiteScore 10.7. – Environmental Engineering – 89%.

63 Liu P., Qian L., Wang H., Huang X. (). Microbial biofilm-based removal of microplastics: A novel approach for environmental decontamination // Environmental Science Technology, 2021. - №55(10). – P. 6782–6793. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00145>.

64 Singh N., Tiwari S., Mahata P. Functionalized biochar for the removal of microplastics from water: Recent advances and future perspectives // Environmental Pollution, 2021. - №287. – 117659 p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117659>.

65 Kunasheva Z., Kubasheva R., Kuzmina R., Utepkalieva G., Erzhanova N., Aituganova S., Kiisheva D., Bexeitova K. Physical and Chemical Features of The Thermolysis of Wastewater Sludge // Engineered Science. – 2023.– 9 p.

66 Wang W., Gao X., Chen S. Adsorption of microplastics by biochar: Influencing factors and removal mechanisms // Science of the Total Environment. - 2022. - №814. – 152718 p. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152718>

67 Zhu Y., Zhu R., Xi Y. Magnetic biochar for enhanced removal of microplastics from aqueous solutions: Synthesis, performance, and mechanism. *Environmental Science // Nano*. – 2022. - №9(3). – P. 672–682. <https://doi.org/10.1039/D1EN00945H>.

68 Huang Y., Zhao Y., Wang Y. Adsorption behavior of microplastics on carbon-based adsorbents: A review // *Chemosphere*. – 2021. - №281. – 130843 p. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130843>.

69 Rangabhashiyam S., Balasubramanian P. Role of advanced carbonaceous adsorbents in microplastic removal from water bodies: Mechanisms, challenges, and perspectives // *Journal of Environmental Management*. - 2022. - №305. – 114318 p. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114318>.

70 Liu P., Qian L., Wang H., Huang X. Microbial biofilm-based removal of microplastics: A novel approach for environmental decontamination. *Environmental Science Technology*. – 2021. - №55(10). – P. 6782–6793. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00145>.

71 Singh N., Tiwari S., Mahata P. Functionalized biochar for the removal of microplastics from water: Recent advances and future perspectives // *Environmental Pollution*, 2021. - №287. – 117659 p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117659>.

72 Wang W., Gao X., Chen S. Adsorption of microplastics by biochar: Influencing factors and removal mechanisms // *Science of the Total Environment*, 2022. - №814. – 152718 p. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152718>

73 Zhu Y., Zhu R., Xi Y. (). Magnetic biochar for enhanced removal of microplastics from aqueous solutions: Synthesis, performance, and mechanism. *Environmental Science: Nano* // 2022. - №9(3). – P. 672–682. <https://doi.org/10.1039/D1EN00945H>.

74 Huang Y., Zhao Y., Wang Y. Adsorption behavior of microplastics on carbon-based adsorbents: A review // *Chemosphere*. - 2021. - №281. – 130843 p. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130843>.

75 Rangabhashiyam S., Balasubramanian P. Role of advanced carbonaceous adsorbents in microplastic removal from water bodies: Mechanisms, challenges, and perspectives. *Journal of Environmental Management*, 2022. - №305. – 114318 p. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114318>.

76 Fu Y., Wang L., Zhu Y. Adsorption of microplastics by reduced graphene oxide-based materials: Mechanisms and influencing factors // *Journal of Hazardous Materials*, 2022. - №430. – 127338 p. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.127338>

77 Qiu R., Song Y., Liu S. Cu-Ni-modified carbon-based adsorbents for enhanced microplastic removal: Surface interactions and adsorption mechanisms // *Environmental Pollution*, 2021. - № 280. – 117009 p. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117009>.

78 Li D., Zeng X., Sun Y. Adsorption and removal of microplastics using biochar modified with transition metals: A study on adsorption behavior and reusability // *Water Research*, 2021. - №198. – 117157 p. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117157>.

79 Zhantikeev U., Askaruly K., Bexeitova K., Sailaukhanuly Y., Toshtay K., Tauanov Z., Ybyraiymkul D., Azat S. Synthesis of SiO₂ Nanoparticles from Rice Husk

and Its Industrial Application // Diversity and Applications of New Age Nanoparticles. – 2023. – P. 176-200.

80 Xie H., Zhang Y., Wang Z. Role of π - π interactions and electrostatic attraction in microplastic adsorption on modified biochar // Environmental Science Technology, 2021. - №55(7). – P. 4805–4813. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08456>.

81 Sun Y., Hu Y., Zhou C. Magnetic carbon nanotubes for efficient removal of microplastics from aquatic environments. Science of the Total Environment, 2022. - №807. – 151055 p. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151055>.

82 Li Z., Wang Q., Yang J. (). Influence of hydrophobic interactions and π - π interactions on the adsorption of microplastics by graphene oxide-based materials // Journal of Colloid and Interface Science. – 2021. - №588. – P. 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.102>.

83 Wang W., Gao X., Chen S. Adsorption kinetics and mechanisms of microplastics removal by biochar // Environmental Science Technology, 2018. - №52(11). – P. 6316–6323. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01070>.

84 Foo K. Y., Hameed B. H. (). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems // Chemical Engineering Journal, 2010. - №156(1). – P. 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.

85 Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe // Handlingar, 1898. - № 24. – P. 1–39.

86 Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 1999. - №34(5). – P. 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).

87 Weber W. J., Morris J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the Sanitary Engineering Division, 1963. - №89(2). – P. 31–59.

88 Ding G., Yang X., Zhang Y. pH-dependent adsorption of microplastics onto activated carbon // Environmental Science: Nano, 2016. - №3(4). – P. 873–881. <https://doi.org/10.1039/C6EN00091A>.

89 Zhang Y., Wang Y., Wu J. Effects of metal ions on microplastic adsorption and aggregation. Water Research, 2020. - №175. – 115675 p. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115675>.

90 Liu P., Qian L., Wang H., Huang X. (). Influence of metal ions on the adsorption of microplastics: Experimental and theoretical studies // Environmental Pollution, 2019. - №249. – P. 368–377. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.030>.

91 Gupta V. K., Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M. M. L. Activated carbon adsorption for water treatment. Elsevier Science. - 2017.

92 Gani K.M., Singh S., Sharma S. (). Influence of anions on microplastic adsorption by carbon-based adsorbents // Science of the Total Environment. – 2021. - №768. – 144982 p. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144982>.

93 Xie H., Zhang Y., Wang Z. (). Role of π - π interactions and electrostatic attraction in microplastic adsorption on modified biochar. Environmental Science Technology, 2022. - №55(7). – P. 4805–4813. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08456>

94 Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made // Science Advances, 2017. - №3(7). – 1700782 p. <https://doi.org/10.1126/scia dv.1700782>.

- 95 Crawford C. B., Quinn B. Microplastic pollutants // Elsevier. – 2017.
- 96 Nabi I., Kim J., Lee H. Photocatalytic degradation of microplastics using TiO₂. // Journal of Hazardous Materials 2020. - №398. – 122964 p. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122964>.
- 97 Shang J., Zhang H., Shen L. Photocatalytic degradation of polystyrene plastic with TiO₂. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. - №46(1). – P. 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00110-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00110-5).
- 98 Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made // Science Advances. – 2017. - №3(7). -1700782 p. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
- 99 Crawford C.B., Quinn B. Microplastic pollutants // Elsevier. - 2017.
- 100 Andrady A.L. Persistence of plastic litter in the oceans. Marine Anthropogenic Litter, 2015. – P.57–72. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_3
- 101 Cooper D. A., Corcoran P. L. Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris // Marine Pollution Bulletin, 2010. - №60(5). – P.650–654. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.026>
- 102 Nabi I., Kim J., Lee H. Photocatalytic degradation of microplastics using TiO₂. // Journal of Hazardous Materials, 2020. - №398. – 122964 p. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122964>
- 103 Shang J., Zhang H., Shen L. Photocatalytic degradation of polystyrene plastic with TiO₂. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. - №46(1). – P. 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00110-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00110-5)
- 104 Kiendrebeogo M., Favier L., Desbrières J., Amigó J.M. Electrooxidation of microplastics in water: A sustainable approach to their mineralization. Environmental Science Technology, 2021. - №55(5). – P. 3282–3290. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08144>.
- 105 Shen M., Zhang Y., Zhou C. The application of electrocoagulation in microplastic removal: A comprehensive review // Chemical Engineering Journal. - 2022. - № 431. – 133789 p. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133789>.
- 106 Simmons B. Cold atmospheric plasma for material processing. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2012. - №32(3). – P. 451–460. <https://doi.org/10.1007/s11090-012-9355-1>.
- 107 Bárdos L., Baránková H. Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications // Thin Solid Films, 2010. - №518(23). – P.6705–6713. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.07.055>
- 108 Austin H. P., Allen M. D., Donohoe B. S. Characterization and engineering of a plastic-degrading enzyme. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018. - №115(19). – P.4350–4357. <https://doi.org/10.1073/pnas.1718804115>.
- 109 Yoshida S., Hiraga K., Takehana T. A bacterium that degrades and assimilates poly (ethylene terephthalate) // Science, 2016. - № 351(6278). – P. 1196–1199. <https://doi.org/10.1126/science.aad6359>.
- 110 Yang J., Yang Y., Wu W.-M., Zhao J., Jiang L. Evidence of polyethylene biodegradation by bacterial strains from the guts of plastic-eating waxworms // Environmental Science Technology. — 2014. — Vol. 48, № 23. — C. 13776–13784. — DOI: 10.1021/es504038a.

- 111 Subedi D. P., Wagle S., Joshi U., Wong C. Dielectric barrier discharge plasma: Principles and applications // *Plasma Science and Technology*, 2017. - № 19(3).- 33002 p. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/19/3/033002>
- 112 Barros J. H. T., Sampaio U. M., Montenegro F. M., Steel C. J., Amorim Filho, J. de, Clerici, M. T. P. S. Effects of non-thermal plasma on food nutrients and cereal-based raw materials // *Research, Society and Development*. - 2022. - Vol. 11, № 3. — DOI: 10.33448/rsd-v11i3.26261.
- 113 Holländer, A., Thome, J. Degradation and Stability of Plasma Polymers // *Plasma Polymer Films* / ed. by H. Biederman. — London: Imperial College Press, 2004. — P. 203–241. — DOI: 10.1142/9781860945380_0007.
- 114 Kihara N. Development of oxidatively degradable polymeric materials that can be easily recycled and reused, reducing negative environmental impacts [Text] // *Impact*. - 2022. - Vol. 2022, №3. -P. 34–36. DOI: 10.21820/23987073.2022.3.34.
- 115 Shang J., Zhang H., Shen L. Photocatalytic degradation of polystyrene plastic with TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. - №46(1). – P. 1–10.
- 116 Nageswaran G., Chanda A. K., Neogi S. Atmospheric Plasma Treatment of Polymers for Biomedical Applications // *Plasma Technologies for Textile and Polymer Processing* / ed. by R. Shishoo. — Hoboken: John Wiley Sons, 2013. — Ch. 7. — DOI: 10.1002/9781118747308.ch7.
- 117 Cheng Y. L., Wang Y. K., Chen P., Deng S. B., Ruan R. Non-thermal plasma assisted polymer surface modification and synthesis: A review. *Int J Agric Biol Eng*, 2014. - №7(2). – P.1–9. DOI: 10.3965/j.ijabe.20140702.001
- 118 Bruggeman P., Bogaerts A., Pouvesle J.-M., Szili, E. J. [et al.]. Plasma–liquid interactions // *Journal of Applied Physics*. - 2021. - Vol. 130, No. 20. 200401 p. DOI: 10.1063/5.0078076.
- 119 Gasi, F., Petraconi, G., Bittencourt, E., Lourenço, S. R., Castro, A. H. R., Miranda, F. S., Essiqtchouk, A. M., Nascimento, L., Petraconi, A., Fraga, M. A., Pessoa, R. S. Plasma Treatment of Polyamide Fabric Surface by Hybrid Corona–Dielectric Barrier Discharge: Material Characterization and Dyeing/Washing Processes // *Materials Research*. -2020. - Vol. 23, № 1.- 20190255 p. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0255.
- 120 Turkoglu Sasmazel, H., Alazzawi, M., Abid Alsahib, N. K. Atmospheric Pressure Plasma Surface Treatment of Polymers and Influence on Cell Cultivation // *Molecules*. -2021. - Vol. 26, No. 6. – 1665 p. DOI: 10.3390/molecules26061665.
- 121 Gururani P., Bhatnagar P., Bisht B., Kumar V., Joshi N. C., Tomar M.S., Pathak B. Cold plasma technology: advanced and sustainable approach for wastewater treatment // *Environmental Science and Pollution Research*. - 2021. - Vol. 28. - P. 65062–65082. DOI: 10.1007/s11356-021-16741-x.
- 122 Keidar M., Walk R. M., Shashurin A. Cold plasma selectivity and the possibility of a paradigm shift in cancer therapy // *British Journal of Cancer*, 2011. - №105(9). – P. 1295–1301. <https://doi.org/10.1038/bjc.2011.386>
- 123 Subedi, D. P., Joshi, U. M., Wong, C. S. Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasmas and Their Applications // *Plasma Science and Technology for Emerging Economies* / ed. by S. Mukherjee. — Singapore: Springer, 2017. — P. 421–452. — DOI: 10.1007/978-981-10-4217-1_13.

124 Jia S., Zhang N., Ji H., Liang L. Effects of Atmospheric Cold Plasma Treatment on the Storage Quality and Chlorophyll Metabolism of Postharvest Tomato // *Foods*. -2022. - Vol. 11, № 24. - 4088 p. DOI: 10.3390/foods11244088.

125 Niemira B.A. Cold plasma decontamination of foods. *Annual Review of Food Science and Technology*. – 2012. - №3. – P. 125–142. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-022811-101132>.

126 Gururani P., Bhatnagar P., Bisht B., Kumar V., Joshi N. C., Tomar M.S., Pathak, B. Cold plasma technology: advanced and sustainable approach for wastewater treatment // *Environmental Science and Pollution Research*. - 2021. - Vol. 28.- P. 65062–65082. — DOI: 10.1007/s11356-021-16741-x.

127 Bayati M., Lund M. N., Tiwari B. K., Poojary M. M. Chemical and physical changes induced by cold plasma treatment of foods: A critical review // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. — 2024. — Vol. 23, №4. DOI: 10.1111/1541-4337.13376.

128 Moradi H., Kim, D.-S., Yang, J.-K., Kamranifard, T. [et al.]. Mechanistic study on the synergy of cold plasma and sulfate radical in the degradation of azo and triarylmethane dyes using density functional theory // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. — 2023. — Vol. 11, № 1. —110559. DOI: 10.1016/j.jece.2023.110559.

129 Lütjens L.H., Pawlowski S., Silvani M. et al. Melamine in the environment: a critical review of available information // *Environ Sci Eur*. – 2023. - № 35. – 2 p. <https://doi.org/10.1186/s12302-022-00707-y>.

130 Berger U., Ost N., Sättler D., Schliebner I., Kühne R., Schüürmann G., Neumann M., Reemtsma T. Assessment of persistence, mobility and toxicity (PMT) of 167 REACH registered substances. – 2018.

131 State Sanitary Rules and Norms (2.2.4-171-10): Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption. Ministry of Health of Ukraine, 2010. https://home.chem.knu.ua/sol/specifications/water/sanpin_2.2.4-171-10.pdf. 08.09. 2024.

132 Gururani P., Bhatnagar P., Bisht B., Kumar V., Joshi N.C., Tomar M.S., Pathak B. Cold plasma technology: advanced and sustainable approach for wastewater treatment // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. - №28. – P. 65062–65082. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16741-x>.

133 Носенко Т.Н., Ситникова В.Е., Стрельникова И.Е., Фокина М.И. Практикум по колебательной спектроскопии: учебное пособие / Т.Н. Носенко и др. — Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2021. — 173 с.

134 Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений: спектроскопические методы и логический анализ данных / пер. с англ., под ред. д.х.н. Б. А. Ткаченко. — М.: Мир, 2006. — 526 с.

135 Браун Д. Дж., Флойд А. Дж., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ: введение в УФ, ИК, ЯМР и масс-спектроскопию / пер. с англ. — М.: Мир, 1992. — 288 с.

136 Беллами Л. Дж. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / пер. с англ., ред. и предисл. к рус. изд. А. И. Константинов. — М.: Мир, 1971. — 440 с.

137 Yao L., King J., Wu D. et al. Non-thermal plasma-assisted rapid hydrogenolysis of polystyrene to high yield ethylene // Nat Commun. – 2022. -№13. – 885 p. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28563-7>.

138 Zamo A., Rond C., Hamdan A. Polystyrene (PS) Degradation Induced by Nanosecond Electric Discharge in Air in Contact with PS/Water // Plasma. — 2024. — Vol. 7, № 1. - P. 49–63. DOI: 10.3390/plasma7010004.

139 Sima J., Wang J., Song J., Du X., Lou F., Zhu Y., Lei J., Huang Q. Efficient degradation of polystyrene microplastic pollutants in soil by dielectric barrier discharge plasma // Journal of Hazardous Materials. — 2024. — Vol. 468. – 133754 p. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.133754.

140 Sima J., Song J., Du X., Lou F., Zhu Y., Lei J., Huang Q. Complete degradation of polystyrene microplastics through non-thermal plasma-assisted catalytic oxidation // Journal of Hazardous Materials. - 2024. - Vol. 458. – 136313 p. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.136313.

141 Targhi R.R., Qaderi F. Synergistic effects of process parameters on methylene blue degradation by cold plasma // Int. J. Environ. Sci. Technol. – 2025. - №22. – P.4559–4570. <https://doi.org/10.1007/s13762-024-06115-4>.

142 Zhang X., Shi P., Zhao W., Lu W., Li F., Min Y., Xu Q. Research on methylene blue degradation based on multineedle-to-plane liquid dielectric barrier discharge mode // Separation and Purification Technology. — 2022. — Vol. 294. — 120476 p. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120476.

143 Kim H. K., Yang G.W., Hong Y. C. Methylene Blue Degradation Using Non-Thermal Plasma // Plasma. - 2024. - Vol. 7, №3. - P. 767–779. DOI: 10.3390/plasma7030040.

144 Huang F., Chen L., Wang H., Yan Z. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma // Chemical Engineering Journal. - 2010. - Vol. 162, № 1. - P. 250–256. DOI: 10.1016/j.cej.2010.05.041.