

Sanni Haikonen

MIKROMUOVIEIN AGGLOMEROITUMINEN

Kandidaatintutkielma
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Huhtikuu 2023

TIIVISTELMÄ

Sanni Haikonen: Mikromuovien agglomeroituminen
Kandidaatintutkielma
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikka
04/2023

Mikromuovit ovat alle 5 millimetrin kokoisia muovikappaleita. Mikromuovien poistamista vedestä on tutkittu ja uusia menetelmiä mikromuovien poistamiseen kehitetään jatkuvasti. Mikromuovien agglomeraatio on yksi tutkittu tapa poistaa mikromuoveja vedestä. Agglomeraation tavoitteena on kerätä vedessä olevat mikromuovipartikkelit suurempaan rykelmään. Muodostuneet agglomeraatit on helpompi kerätä vedestä yksinkertaisilla suodatusvälineillä. Mikromuovien

agglomeroitumisella voitaisiin vähentää ympäristöön päätyvää mikromuovin määrää. Mikromuoveja pääsee ympäristöön ja vesistöihin jätevedenpuhdistusprosessin läpi merkittäviä määriä. Työn tavoitteena on selvittää, miten mikromuovit saadaan agglomeroitumaan, mitkä olosuhteet vaikuttavat prosessiin sekä miten muovin kemiallinen rakenne vaikuttaa agglomeroitumiseen.

Työ on kirjallisuuskatsaus, jossa selvitetään mikromuovien agglomeroitumista orgaanisten silaanien avulla. Orgaaniset silaanit ovat laaja kemiallinen ryhmä, jossa piiatomiin on sitoutunut hiiliketju ja kolme reaktiivista ryhmää. Mikromuovien agglomeroitumista on tutkittu yleisimmille muovityypeille laboratorio-olosuhteissa ja erilaisissa veden lämpötiloissa sekä laaduissa. Muovit, joille agglomeraatiota on tutkittu, ovat polyeteeni (PE), polypropeeni (PP), polyesteri (PES), polyamidi (PA) ja polyvinyylikloridi (PVC). Veden lämpötilalla ja meriveden tyypillisellä suolapitoisuudella ei ole vaikutusta mikromuovien agglomeroitumiseen. Veden pH-arvolla on vaikutusta agglomeraatin muotoon, mutta kunnallisessa jätevedenpuhdistusprosessissa määräykset ja veden juomakelpoisuus rajoittavat, että pH-arvon on oltava 6–9.

Mikromuovien agglomeraatioprosessi orgaanisten silaanien avulla on tuottanut lupaavia tuloksia. Mikromuovien saantoprosentit eri muoveille ovat olleet 92,9–99,0 %. Tutkimukset ovat osoittaneet, että poolittomat muovit reagoivat hyvin poolittoman orgaanisen silaanin kanssa ja pooliset muovit huonosti.

Tutkimustulokset ovat osoittaneet, että agglomeraatioprosessi voitaisiin skaalata suurempaan mittakaavaan. Tutkimuksia tarvitaan vielä laajemmin erilaisista muoveista, poolisista orgaanisista silaaneista. Kokeellisia tutkimuksia tarvitaan lisää eri kokoisista ja muotoisista muovipartikkeleista, sillä nykyiset tutkimukset on tehty teollisuudessa valmistetuilla granulaateilla. Todellisuudessa jätevesissä olevat muovit ovat hyvin eri kokoisia ja muotoisia. Agglomeraatioprosessi on laboratorio-olosuhteissa ollut tehokas puhdistusprosessi, joten prosessiin liittyviä tutkimuksia kannattaa jatkaa.

Avainsanat: Mikromuovi, agglomeroituminen, orgaaniset silaanit, jätevedenpuhdistus

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. MUOVIT	3
2.1 Mikromuovien synty	5
2.2 Mikromuovien haittavaikutukset	5
2.3 Mikromuovit jätevesissä ja jätevedenpuhdistamoilla	7
3. VEDEN PUHDISTAMINEN AGGLOMEROINTIREAKTIOLLA	9
3.1 Fysikaalis-kemiallinen agglomeraatioreaktio	10
3.2 Mikromuovisaantoihin vaikuttavat olosuhteet	12
3.3 Eri muovityypit agglomerointiprosessissa	15
4. PÄÄTELMÄT	18
LÄHTEET	20

LYHENTEET JA MERKINNÄT

DAF	engl. Dissolved Air Flotation, paineflotaatio
DF	engl. Discfilter, levysuodatin
MBR	engl. Membrane Bioreactor, membraanibioreaktori
PAX	engl. Polyaluminium Chloride, polyalumiinikloridi
PA	Polyamidi
PE	Polyeteeni
PES	Polyesteri
PP	Polypropeeni
PVC	Polyvinyylikloridi
RSF	engl. Rapid Sand Filtration, nopea hiekkasuodatus

1. JOHDANTO

Muovintuotanto on moninkertaistunut vuoden 1950 jälkeen ja nykyään muovia on kaikkialla. Muovi on materiaaliryhmänä monipuolinen ja muoveja käytetään laajasti erilaisissa sovelluskohteissa, esimerkiksi terveydenhuollon välineissä, ihmisten keinonivelissä, rakennuksissa ja kulkuneuvoissa (Plastics Europe 2023).

Muovilla on hyvät tekniset ominaisuudet, sitä on helppo valmistaa isoja määriä ja hinta on matala. Muovilla on hyvin monipuolisia ja toivottavia ominaisuuksia, joita muilla materiaaleilla on vaikeaa saavuttaa ja siksi se on korvannut muita materiaaleja. (Khan et al. 2022) Muovilla on myös merkittävä rooli, jotta saavutetaan asetettuja hiilineutraaliustavoitteita (Plastics Europe 2023). Muovin suureksi ongelmaksi on muodostunut materiaalin pitkäikäisyys ja haitallisuus luontoon päätyessään. Suurin osa muoveista ja kaikki käytetyistä valtamuoveista ovat hyvin pitkäikäisiä ja ympäristöön päätyessään ne eivät maadu tai hajoa orgaanisiksi tuotteiksi. Sen sijaan muovit hajoavat yhä pienemmiksi partikkeleiksi ajan ja rasituksen seurauksena. Muovit liikkuvat ympäristössä tuulen ja veden mukana keveytensä takia. (Tekman et al. 2022)

Muovipartikkeleita on löydetty sekä valtamerien syvimmistä kohdista että Himalajan vuoristosta (Talukdar et al. 2023; Tekman et al. 2022). Mikromuovipartikkeleita on myös löydetty kaikista ravintoketjun eri tasojen eliöistä. Muovin rikastumisesta eliöissä ollaan huolissaan ja eläinperäisen ravinnon mukana muovia voi joutua myös ihmisen elimistöön. Muovien ja erityisesti pienien partikkeleiden pitkäaikaisvaikutuksia eliöissä ei ole vielä tutkittu riittävästi, mutta tiedetään, että muovipartikkelit voivat tarttua vaarallisiin aineisiin kiinni ja häiritä eliöiden toimintakykyä ja kemiallista tasapainoa. Muovisaaste ympäristössä myös tukehduttaa ja haavoittaa eliöitä, kun ne sotkeutuvat ympäristön muovijätteeseen tai syövät muovijätettä. (Tekman et al. 2022)

Kunnallisessa jätevedenpuhdistusprosessissa parhaimmillaan yli 99 % mikromuovista saadaan poistettua vedestä, mutta suurien puhdistusmäärien takia vesistöihin pääsee puhdistusprosessin läpi merkittäviä määriä mikromuovipartikkeleita. On tutkittu paljon erilaisia puhdistusmenetelmiä, joilla voitaisiin poistaa mikromuovia. Näitä puhdistusprosesseja voitaisiin lisätä jätevedenpuhdistusprosessin viimeiseen vaiheeseen ennen kuin puhdistettu vesi palautetaan ympäristöön. Tällaisia

puhdistusmenetelmiä ovat erilaiset suodatusmenetelmät hiekan, membraanin ja kankaan läpi. (Talvitie et al. 2017)

Tässä kandidaatintyössä keskitytään vasta laboratorio-olosuhteissa tutkittuun mikromuovien agglomerointiin. Prosessia pidetään potentiaalisena mikromuovien puhdistusprosessina tulevaisuudessa suuremmissa mittakaavassa. Mikromuovien agglomeroitumisessa mikromuovipartikkelit vuorovaikuttavat käytetyn kemikaalin kanssa ja muodostavat veden pinnalle kelluvan yhdisteen. Kelluvat agglomeraatit on helppo kerätä pois vedestä suodatusvälineiden avulla, eikä mikromuovipartikkelit pääsisi puhdistamolietteeneseen eikä jätevedenpuhdistusprosessin läpi vesistöihin. Mikromuovien agglomeroitumista pyritään selvittämään vastaamalla seuraaviin tutkimuskysymyksiin:

- Miten mikromuovipartikkelit agglomeroituvat?
- Millaiset olosuhteet vaikuttavat mikromuovien agglomeroitumiseen?
- Miten muovin kemiallinen rakenne vaikuttaa agglomeraatin muodostumiseen?

Tässä työssä tutkitaan viiden eri muovityypin agglomeroitumista. Tutkittavat muovit ovat polyeteeni (PE), polypropeeni (PP), polyesteri (PES), polyamidi (PA) ja polyvinyylikloridi (PVC). Nämä muovit ovat jätevesistä usein löydettyjä ja paljon valmistettuja muoveja. Tässä työssä keskitytään orgaanisten silaanien avulla saatuihin agglomeroitumistuloksiin.

Johdannon jälkeisessä luvussa esitellään muovien valmistus ja valmistusmääriä, mikromuovien synty ja haittavaikutuksia sekä jätevedenpuhdistusprosessi pääpiirteittäin. Kolmannessa luvussa esitellään mikromuovien agglomeroitumisprosessi, reaktioon vaikuttavia tekijöitä sekä vertaillaan eri muovityyppien saantoja. Luvussa pyritään löytämään vastaukset tutkimuskysymyksiin. Viimeisessä luvussa kerätään päätelmät yhteen ja pohditaan tulevaisuuden näkymiä.

2. MUOVIT

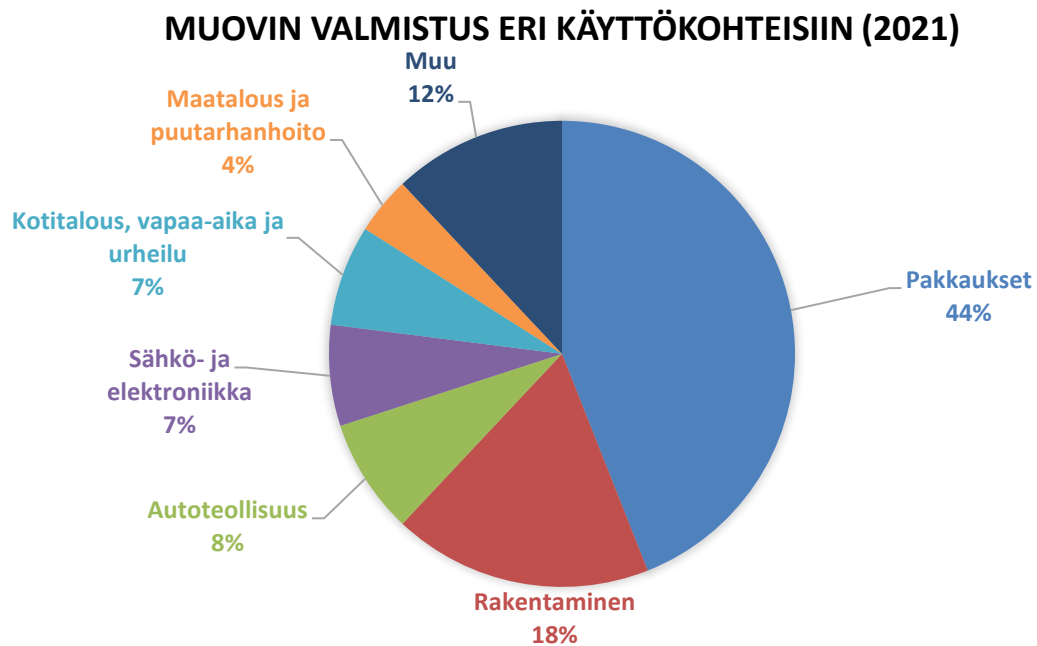
Muovit ovat synteettisiä polymeerejä, joihin on lisätty tuotantovaiheessa lisäaineita. Lisäaineiden tarkoituksena on parantaa muovin tai valmiin tuotteen ominaisuuksia. Usein käytettyjä lisäaineita ovat esimerkiksi pehmittimet, pigmentit ja palonestoaineet. (Talvitie et al. 2017)

Synteettiset polymeerit muodostuvat polymerointireaktion seurauksena. Polymerointireaktiossa yksittäiset monomeerit liittyvät toisiinsa kemiallisin sidoksin ja muodostuu pitkiä polymeeriketjuja. Yleisimmät polymerointireaktiot ovat ketjupolymerointi ja askelpolymerointi. Ketjupolymeroinnissa monomeerissä oleva kaksoissidos hajoaa additioreaktiolla ja muodostuu uusia hiilien välisiä sidoksia muodostaen pitkän polymeeriketjun. Polyolefiinit muodostuvat polymerointireaktiolla. Polyolefiineja ovat muun muassa polyeteeni ja polypropeeni. Toinen yleinen polymerointireaktio on askelpolymerointi. Askelpolymeroinnissa monomeerin funktionaalinen ryhmä reagoi toisen monomeerin funktionaalisen ryhmän kanssa. Esimerkiksi karboksyylihapporyhmän ja alkoholiryhmän reaktiotuotteena syntyy esteriryhmä. Sivutuotteena reaktiossa syntyy pienimolekyylinen yhdiste, esimerkiksi vesimolekyylä. Polymeerin syntymiseen vaaditaan monomeerit, joissa on samassa monomeerissä kaksi funktionaalista ryhmää, esimerkiksi kaksi karboksyylihapporyhmää molemmilla päillä monomeeriä. (Sperling & Sperling 2005, s. 10–12)

Suurin osa muovista valmistetaan petrokemiallisesti öljystä, mutta valmistuksessa voidaan hyödyntää myös uusiutuvia raaka-aineita kuten sokeriruokoa tai tärkkelystä. Vuonna 2021 maailmassa tuotetusta muovista 90,2 % tuotettiin fossiilipohjaisesti, 8,3 % kierrätysmuovista ja 1,5 % tuotettiin biopohjaisista raaka-aineista. (Plastics Europe 2023) Puolet koko maailmaan tuotetusta muovista on valmistettu vuosien 2003 ja 2016 välillä (Tekman et al. 2022).

Vuonna 1950 muovia tuotettiin maailmassa 1,5 miljoonaa tonnia ja vuonna 2021 muovia tuotettiin 390,7 miljoonaa tonnia. Kiinassa tuotetaan muovia eniten maailmassa ja se valmisti vuonna 2021 32 % kaikesta maailman muovista. Muovin tuotannon vuotuinen kasvu on 4 % ja tuotannon odotetaan lisääntyvän. (Statista 2023) Suurin osa, yli 40 %, muovista käytetään pakkausmateriaalina (Plastics Europe 2023). Pakkausmateriaalit ovat usein kertakäyttöisiä ja ne heitetään pois yhden käyttökerran jälkeen (Khan et al. 2022). Toiseksi suurin osa valmistetusta muovista hyödynnetään rakennuksissa ja

rakentamisessa. (Plastics Europe 2023) Kuvassa 1 on havainnollistettu, miten muovin valmistus on jakautunut eri käyttökohteisiin vuonna 2021.



Kuva 1. Muovin valmistuksen jakautuminen eri käyttökohteisiin vuonna 2021. Muovia tuotettiin vuonna 2021 390,7 miljoonaa tonnia. Mukailten lähteestä Plastics Europe (2023)

Muoveja valmistetaan tuotteiksi erilaisilla prosesseilla, koska erilaiset tuotteet ja muovimateriaalit vaativat erilaisen valmistusprosessin. Yleisiä valmistusmenetelmiä ovat ekstruusio, ruiskuvalu, puhalluskalvoekstruusio ja rotaatiovalu (Muovien tuotantomenetelmät 2023). Valtamuoveja ovat polyvinyylidikloridi, polyeteeni, polypropeeni ja polystyreeni. Valtamuovien käyttö muodostaa noin 80 % kaikkien muovien kokonaiskäytöstä. Valtamuovien lisäksi valmistetaan paljon muita teknisiä ja erikoismuoveja, joita käytetään haastavammissa sovelluskohteissa. Suomessa valmistetaan kaikkia muita valtamuoveja paitsi polyvinyylidikloridia. (Muovit ovat monipuolinen materiaalityyppi 2023)

Muovit ovat korvanneet nopeasti muita materiaaleja kuten metalleja, paperia ja puuta (Khan et al. 2022). Tämän seurauksena muovia löytyy nykyaikana kaikkialta. Muovia on löydetty meren eri syvyyksistä, kaikkialta pohjois- ja etelänavan väliltä sekä isojen nisäkkäiden ja pienten planktonien sisältä (Tekman et al. 2022). Muovilla on materiaalina etuja, joita korvatuilla materiaaleilla ei välttämättä ole. Tällaisia etuja ovat esimerkiksi keveys, korkea vetolujuus ja huono lämmön- ja sähkönjohtavuus sekä alhainen hinta. (Khan et al. 2022) Monissa käyttökohteissa, joissa muovia käytetään, muovin käyttö lisää käyttömukavuutta ja ratkaisee ongelmia. (Millett et al. 2019) Muoveja on kehitetty paljon

teknisesti ja esimerkiksi litran pesuainepullo on keventynyt 64 % 1970-luvun jälkeen (Muovit ovat monipuolinen materiaalityyppi 2023).

2.1 Mikromuovien synty

Alle 5 millimetrin kokoisia muovipartikkeleita kutsutaan mikromuoveiksi. Mikromuovipartikkelit voivat olla eri paksuisia kuituja, helmiä, pellettejä, ohuita kalvoja, pehmeitä kumigranulaatteja tai kovia fragmentteja. Kaikkia näitä on löydetty Etelä-Kiinan merestä kellumasta veden pinnalta. (Wang et al. 2019)

Mikromuovia muodostuu kahdella eri tavalla. Primääriseksi mikromuoviksi kutsutaan muovia, joka on jo valmiiksi pieninä partikkeleina. Kosmetiikassa, hygieniatuotteissa kuten hammastahnassa tai suihkusaippuoissa sekä teollisuudessa käytetään primääristä mikromuovia. Sekundääriseksi mikromuoviksi kutsutaan suuremmista muovikappaleista hajonneita palasia. (Auta et al. 2017) Muovi hajoaa satunnaisen kokoisiksi ja muotoisiksi pienemmiksi partikkeleiksi mekaanisen rasituksen, lämpövaihtelun ja UV-säteilyn seurauksena. Mekaaninen rasitus voi tarkoittaa esimerkiksi aaltoja ja pyörteitä vesiolosuhteissa. (Duis & Coors 2016)

Suurin osa mikromuovin syntylähteistä on tunnistettu. Kuluttajan käytössä suurin osa mikromuoveista päätyy jätevesien kautta vesistöihin ja ympäristöön. (Duis & Coors 2016) Hulevesien kautta päätyy myös paljon muovia ympäristöön. Liikenne aiheuttaa suuren määrän muovijätettä, esimerkiksi kulkuneuvojen renkaat kuluvat ja niistä irtoaa merkittäviä määriä muovia, jotka päätyvät muun muassa sadevesien mukana ympäristöön. (Tekman et al. 2022)

Teollisuusmaissa, joissa jätteenkäsittely on kehittynyt, tuuli ei pääse levittämään jätettä ja niiden seassa olevaa muovia ympäristöön, mutta kehittyvissä maissa tuuli voi levittää muovia ympäristöön. Teollisuudessa primääristä mikromuovia voi päätyä ympäristöön vesistöihin eri kohdissa valmistusprosessissa, kun muovipulveria käsitellään. Sekundäärisestä mikromuovista suurempi osa päätyy ympäristöön maalta ja loput mereltä. Meriroskaa ovat poisheitetty tai kadotettu materiaali kuten esimerkiksi kalastusverkot tai jätteet. Meriroskan lähteitä ovat muun muassa kalastusalukset, rahtilaivat, huvialukset sekä merellä sijaitsevat öljy- ja kaasulaitokset. (Duis & Coors 2016)

2.2 Mikromuovien haittavaikutukset

Ympäristöön päätyneet muovit ja mikromuovit siirtyvät ympäristöstä eliöihin. Mikromuovia on löydetty ruoaksi käytetyistä merenelävistä, merisuolasta, juomavedestä

sekä ihmisten suolistosta että eläimien ruuansulatuskanavista. Jopa ihmisen istukasta on löydetty nanomuovipartikkeleita. Mikromuovipartikkelit voivat toimia kantajina muille haitallisille kemikaaleille ja lisäaineille, jotka vapautuessaan aiheuttavat haitallisia vaikutuksia eliölle. (Ragusa et al. 2021)

Merten eliöt ovat vaarassa tukehtua tai sotkeutua mereen joutuneisiin muoveihin. Tämän lisäksi mikromuoveja päätyy eliöiden elimistöön hengityksen ja nielemisen seurauksena, sillä osa mereneläimistä luulee muovia ravinnoksi. Erityisesti suuria määriä syövät eläimet, esimerkiksi hetulavalaat voivat niellä suuria määriä muovia. Niellyt muovipartikkelit voivat tukkia ruuansulatuskanavan ja muovit voivat vaikuttaa kemialliseen tasapainoon ja aiheuttaa myrkyllisiä vaikutuksia. Muovit jäävät eliöiden elimistöön ja kerääntyvät ravintoketjuissa ylöspäin ja lopulta myös ihmisiin. (Tekman et al. 2022)

Mikromuovit elimistössä saattavat aiheuttaa ihmisissä kromosomimuutoksia, jotka voivat johtaa hedelmättömyyteen ja lisätä riskiä sairastua syöpään. (Talukdar et al. 2023) Muovin pitkäaikaisia vaikutuksia ihmiselimistöissä on tutkittu vasta vähän, mutta monimuotoisten kemiallisten yhdisteiden takia muovin vaikutuksiin kannattaa suhtautua varovaisuusperiaatteella. (Tekman et al. 2022)

Mikromuovipartikkelit uppoavat merenpohjaan nopeammin kuin suuremmat muovikappaleet, koska suurempi pinta-alan ja tilavuuden suhde edistää likaantumista ja muiden aineiden tarttumista ja samalla tekee partikkeleista raskaampia. Syvänmeren sedimenteistä on löydetty suuria mikromuovipitoisuuksia ja pohjavirtaukset voivat kuljettaa mikromuoveja kerääntymisalueille. Näillä merten kerääntymisalueilla on myös usein korkea biodiversiteetti, joten mikromuovien ajautuminen tällaisille alueille voi olla hyvin haitallista ekosysteemin kannalta. (Tekman et al. 2022) Mikromuovien korkea pitoisuus ympäristössä vaarantaa ekosysteemien monimuotoisuuden.

Merten ekosysteemit ovat kompleksisia järjestelmiä. Tyypillisesti monimutkaisilla systeemeillä on korkea resilienssi reagoida muutoksiin, jotta ne selviävät haitallisista tilanteista ja pystyvät korjaamaan ekosysteemin toiminnan ennalleen. Tällaisia tilanteita vesiekosysteemeissä ovat esimerkiksi öljyvuodot tai poikkeukselliset sääilmiöt. Jos merten ekosysteemejä kuitenkin painostetaan liian pitkälle, liian usein tai liian nopeasti, ekosysteemillä on vaarana tuhoutua kokonaan tai muodostaa uusi yksinkertaisempi tila. Yksinkertaistetussa ekosysteemissä on vähemmän lajeja, pienempi lajien monimuotoisuus ja alhaisempi tuottavuus ja vakaus. Ekosysteemien heikentyminen ja muuttuminen merkitsee pienempiä taloudellisia hyötyjä ihmisille ja vähemmän yhteiskunnallisia etuja. (Tekman et al. 2022)

2.3 Mikromuovit jätevesissä ja jätevedenpuhdistamoilla

Mikromuovit päätyvät vesistöihin jäteveden ja hulevesien kautta, koska jäteveden puhdistamoilla kaikkea mikromuovia ei saada poistettua. Kunnallisilla jätevedenpuhdistamoilla saadaan puhdistettua 96–99 % muovista, mutta jätevesien saastuneisuuden takia paljon muovia pääsee ympäristöön puhdistusprosessin kautta. (Herbort et al. 2018b)

Jätevesien käsittelyssä partikkeli- ja kemikaalikuormitus vaihtelee. Sadevedet päätyvät viemäreiden kautta puhdistuslaitoksiin ja laimentavat jätevettä. Laimeampi jätevesi sisältää vähemmän ravinteita ja muita kemikaaleja, kuten pinta-aktiivisia aineita. Sadevedet huuhtovat ympäristöstä myös mikromuoveja. (Sturm et al. 2021) Vuonna 2014 ympäristöön päätyi auton renkaiden kulumisen seurauksena mikromuovia yhteensä 2 250 tonnia (Herbort et al. 2018b). Tästä osa jää ympäristöön ja osa päätyy sadeveden huuhtomana jätevesien puhdistukseen. Suomessa erityisesti keväisin lumien sulamisen aikaan hulevesien mukana huuhtoutuu paljon talven aikana kertynyttä roskaa ja mikromuovia jätevesien puhdistukseen.

Jätevesien puhdistus on Suomessa tyypillisesti biologis-kemiallinen aktiivilieteprosessi. Mekaanisessa puhdistuksessa jätevesi ohjataan välppäykseen eli ohjataan eräänlaisen suodattimen läpi, jossa erotellaan karkeat jätteet ja estetään niiden eteneminen pidemmälle prosessissa, jossa suuret epäpuhtaudet voisivat aiheuttaa ongelmia. Biologisessa puhdistuksessa vesi ilmastetaan ja vedessä olevat bakteerit alkavat kasvaa ja lisääntyä ilmastuksen seurauksena. Kun bakteerit kasvavat vedessä, ne kuluttavat vedessä olevaa eloperäistä ainetta. Prosessissa muodostunut liete kerätään erilleen ja suurin osa kierrätetään uudelleen biologiseen vaiheeseen, jossa bakteerit jatkavat eloperäisen aineen kuluttamista, mutta osa lietteestä ohjataan mädätyksen kautta jatkokäyttöön. Kemiallisella puhdistuksella puhdistetaan jätevedessä oleva fosfori. Jäteveteen saostuskemikaalina käytetään ferrosulfaattia ($FeSO_4$), ja muodostunut fosforisakka painuu lietteeseen. (Jätevedenpuhdistusprosessi 2023)

Biologisessa prosessissa poistetaan jätevedessä oleva typpi kahdessa vaiheessa prosessia. Typen poisto prosessi koostuu nitrifikaatiosta ja denitrifikaatiosta. Nitrifikaatiossa ilmastetuissa lohkoissa ammoniumtyppi (NH_4^+) hapetetaan nitraattitypeksi (NO_3). Denitrifikaatiossa nitraattityppi pelkistetään typpikaasuksi (N_2) jätevedenpuhdistusprosessin hapettomissa olosuhteissa denitrifikaatiosuodattimissa. Denitrifikaatiobakteereilla on kyky pelkistää nitraattimuotoinen typpi typpikaasuksi.

Prosessi ei vaadi kemikaaleja tai ulkoista biomassaa, mutta denitrifikaatiota tehostetaan metanolilla (CH_3OH). (Viikinmäen jätevedenpuhdistamo 2023)

Prosessissa syntynyt liete mädätetään. Mädätyksessä vapautuu metaanikaasua, jota hyödynnetään energiantuotannossa. Mädätetty liete kuivataan ja jatkojalostetaan esimerkiksi multatuotteiksi. Näin lietteessä oleva arvokas eloperäinen aines, fosfori ja typpi pääsevät uudelleen kiertoon. (Jätevedenpuhdistusprosessi 2023)

Suurin osa mikromuoveista saadaan poistettua puhdistettavasta vedestä lietteeseen. Lietteen jatkojalostuksessa muovia ei poisteta ja muovit päätyvät lietteen seassa jatkokäyttöön. Lietettä käytetään esimerkiksi maanviljelyssä ravinteena ja lietteessä olevat arvokkaat ravinteet sekä epäpuhtaudet kuten mikromuovit ja lääkejäämät päätyvät uudelleen ympäristöön ja vesistöihin. Lainsäädäntö ei kiellä puhdistuksessa syntyneen lietteen levittämistä maaperään. (Mahon et al. 2017) Suomessakin käytetään lietettä maatalouden ravinteena eikä tulevaisuudessa ei ole näkyvissä, että jätevedenpuhdistuksessa muodostuvaa lietettä ei saisi käyttää uudelleen. Yritykset ovat kuitenkin alkaneet kieltäytyä puhdistamolietteen käytöstä maanviljelyssä siinä olevien haitta-aineiden, kuten mikromuovien ja lääke- ja huumejäämien, takia (Frilander 2019).

Jätevedenpuhdistamoilta vaaditaan uudistuksia ja parannuksia, jotka parantavat puhdistetun veden laatua ja vähentävät kemikaalien läpipääsemistä ympäristöön, mutta pelkästään mikromuovien poistamiseen ei ole omaa teknologiaa käytössä (Talvitie et al. 2017). Tutkimusten mukaan on arvioitu, että jätevedenpuhdistamoista jokiin, meriin ja muihin vesistöihin päätyy 93 miljoonaa – 8,2 miljardia muovipartikkelia vuosittain. Tästä syystä jätevedenpuhdistamoille täytyisi saada vielä viimeinen puhdistusjärjestelmä mikromuovien poistoon ennen kuin puhdistettu vesi päästetään takaisin ympäristöön. (Herbort et al. 2018b) Kiinassa kuivista lietenäytteistä on löydetty 1600 – 56 400 partikkelia kilogrammassa lietettä, ja Euroopassa ja Yhdysvalloissa partikkeleita on ollut 370 – 24 000 partikkelia kilogrammassa kuivaa lietettä. Eroa voi selittää kehittyneempi jätteen käsittely ja puhdistusjärjestelmä sekä matalampi väestötiheys. (Li et al. 2018) Väestötiheyden ja muovisaasteen välillä on havaittu vahva korrelaatio. Tiheästi asutuilla alueilla muodostuu enemmän muovisaastetta ja vedestä löydetään enemmän mikromuovipartikkeleita. (Herbort et al. 2018a) Suurin osa löydettyistä partikkeleista on valkoisia ja kuitumaisia mikromuoveja. Kuidut ovat usein peräisin synteettisistä vaatteista, joista irtoaa merkittävä määrä sekundääristä mikromuovia vaatetta pestessä tai tehdessä. (Li et al. 2018) Synteettisistä kuiduista eniten tekstiileissä on polyesteriä, mutta tekstiilit sisältävät usein myös polyamidia, polypropeenaa ja akryyliä. Yhdestä pesukoneellisesta voi vapautua yli 700 000 polymeerikuitua pesuveden mukana viemäriin. (Herbort et al. 2018b)

3. VEDEN PUHDISTAMINEN AGGLOMEROINTIREAKTIOLLA

Mitä pienempi jätevedessä oleva muovipartikkeli on, sitä vaikeampi partikkeli on poistaa. Jätevedenpuhdistuksessa on käytössä mikromuovia kerääviä suodattimia ja näitä suodattimia on pyritty myös kehittämään tehokkaammiksi. Suodattimet ovat kuitenkin kalliita, sillä ne kuluttavat paljon energiaa. Suodattimet vaativat paljon huoltoa, koska ne likaantuvat ja tukkiutuvat liasta nopeasti. (Sturm et al. 2021)

Tertiärisuodattimia on kehitetty viimeiseen puhdistusvaiheeseen ennen kuin jätevesi päästetään takaisin veden luonnolliseen kiertoon. Kehittyneitä ja käytettyjä tertiärisuodattimia ovat levysuodatin (engl. discfilter, DF), nopea hiekkasuodatus (engl. rapid sand filtration, RSF), paineflotaatio (engl. dissolved air flotation, DAF) ja membraanibioreaktori (engl. membrane bioreactor, MBR). Suodattimina on käytetty sekä kangas- että hiekkasuodattimia. DAF-menetelmässä muodostetaan paineistetun veden avulla ilmakuplat tarttumaan epäpuhtauksiin ja muodostamaan flokkulantteja. Flokkulanttien muodostumista voidaan tehostaa lisäämällä esimerkiksi polyalumiinikloridia (engl. Polyaluminium Chloride, PAX). (Talvitie et al. 2017) DAF-menetelmä on samankaltainen agglomeraatioprosessin kanssa. DAF-menetelmällä on saatu poistettua vain 43,8–68,9 % mikromuovista. Saantoprosentissa on paljon vaihtelua ja se on merkittävästi matalampi kuin agglomeraatioprosessissa saadut tulokset. (Sturm et al. 2021)

Saksan Oldenburgissa on lisätty vedenpuhdistukseen neljäs puhdistusvaihe juuri ennen puhdistetun veden vapauttamista ympäristöön. Neljännessä puhdistusvaiheessa on käytetty kangassuodattimia, joiden avulla saatiin 97 % puhdistettua mikromuovien kokonaiskuormituksesta. Mikromuovien läpäisy saatiin laskettua 1131 partikkelista kuutiossa 29 partikkeliin kuutiossa. Kangassuodattimista voi irrota kuluessa uusia mikromuovipartikkeleita ympäristöön, jolloin puhdistusprosessi ei ole kannattavaa ja saatuihin tuloksiin kannattaa suhtautua kriittisesti. (Herbort et al. 2018b)

Agglomeraation tarkoituksena on saada yksittäisistä partikkeleista muodostumaan suurempia rykelmiä eli agglomeraatteja. Agglomeraatit ovat kiinni toisissaan fyysisten ja kemiallisten voimien avulla käytetyn metodin mukaan. (Basinger 2017) Agglomeroituminen voi olla toivottu tai epätoivottu prosessi. Esimerkiksi 3D-tulostuksessa nanopartikkeleiden kiinnitarttumiset ovat suuri haaste valmistusprosessissa eikä agglomeroituminen ei ole toivottavaa. Sitä pyritään

vähentämään muun muassa lisäaineita lisäämällä, sähköistä varausta muuttamalla ja partikkelin pinnoittamisella (Zare 2016). Agglomerointia voidaan hyödyntää, kun raaka-aineita halutaan muokata hyödyllisempiin muotoihin, muuttamaan hukkamateriaalia myytäväksi tuotteeksi tai käsitellä vaikeasti käsiteltäviä materiaaleja helpommaksi käsitellä. (Basinger 2017) Jos mikromuovi saataisiin agglomeraateiksi, sen poistaminen vedestä helpottuisi ja mikromuovien poistamisvaihe voitaisiin integroida esimerkiksi jätevesien puhdistusprosessiin (Herbort et al. 2018b). Muodostunut agglomeraatti kelluu veden pinnalla ja muodostunut agglomeraatti on stabiili (Sturm et al. 2020).

Mikromuovien agglomeraatioprosessi on todettu tehokkaaksi ja potentiaalisesti puhdistusprosessiksi. Mikromuovien agglomeraatioprosessi voitaisiin sijoittaa puhdistusprosessin eri vaiheisiin ja agglomeraatiolla voitaisiin esimerkiksi estää muovien sitoutuminen puhdistamolietteeseen. Suunnitellut ja kehitetyt suodattimet on suunniteltu käytettäväksi vasta viimeiseen vaiheeseen puhdistusprosessissa, jolloin suurin osa mikromuoveista sitoutuisi yhä puhdistamolietteeseen. Orgaaniset silaanit ovat edullisia valmistaa. Agglomeraatioprosessi vaatii reaktion muodostumiseen vain orgaanisen silaanin, katalyytin ja sekoituksen sekä suodattimen, jolla muodostuneet agglomeraatit saadaan poistettua vedestä. (Herbort et al. 2018b)

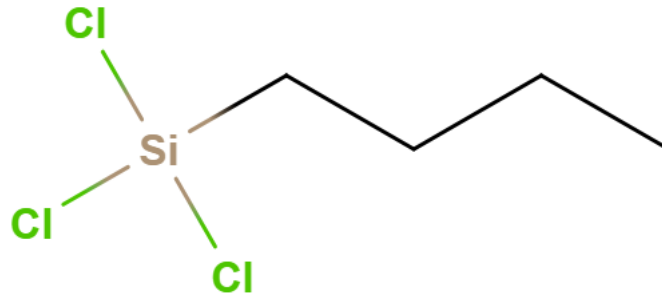
3.1 Fysikaalis-kemiallinen agglomeraatioreaktio

Mikromuovien agglomeroitumiseen on saatu hyviä tuloksia hyödyntämällä orgaanisia silaaneja ja sooli-geeliprosessia (Sturm et al. 2020). Orgaaninen silaani koostuu yhdestä orgaanisesta ryhmästä ja kolmesta reaktiivisesta ryhmästä. Piiryhmä on yhdistynyt kovalenttisella sidoksella orgaaniseen hiiliketjurakenteeseen. Piihin kiinnittynyt hiiliketju voi olla lineaarinen tai haaroittunut. Orgaaniset silaanit ovat laaja joukko erilaisia ja muokattavia yhdisteitä ja reaktiivisuutta saadaan muuttamalla reaktiivista tai orgaanista osaa. (Sturm et al. 2021) Orgaanisia silaaneja käytetään muun muassa myös lujitemuovien tartunta-aineena. (Saarela Olli et al. 2019)

Sooli-geeliprosessissa yhdistyy fysikaalinen agglomeraatioprosessi ja veden aiheuttama kiinnittymisprosessi. Lopputuotteena muodostuu stabiileja agglomeraatteja, jotka eivät muodostumisen jälkeen ole vuorovaikutuksessa muiden yhdisteiden kanssa. (Sturm et al. 2021) Agglomeraateista on saatu jopa 2–3 cm halkaisijaltaan olevia agglomeraatteja, jotka on helppo kerätä pois vedestä (Herbort et al. 2018a).

Sturm et al. (2020) on tutkinut erilaisten alkyylitrikloorisilaanien tehokkuutta mikromuovien agglomeroitumiseen. Sooli-geeliprosessissa makromolekyylit muodostuu onnistuneen hydrolyysin ja kondensaation seurauksena lähtöaineista.

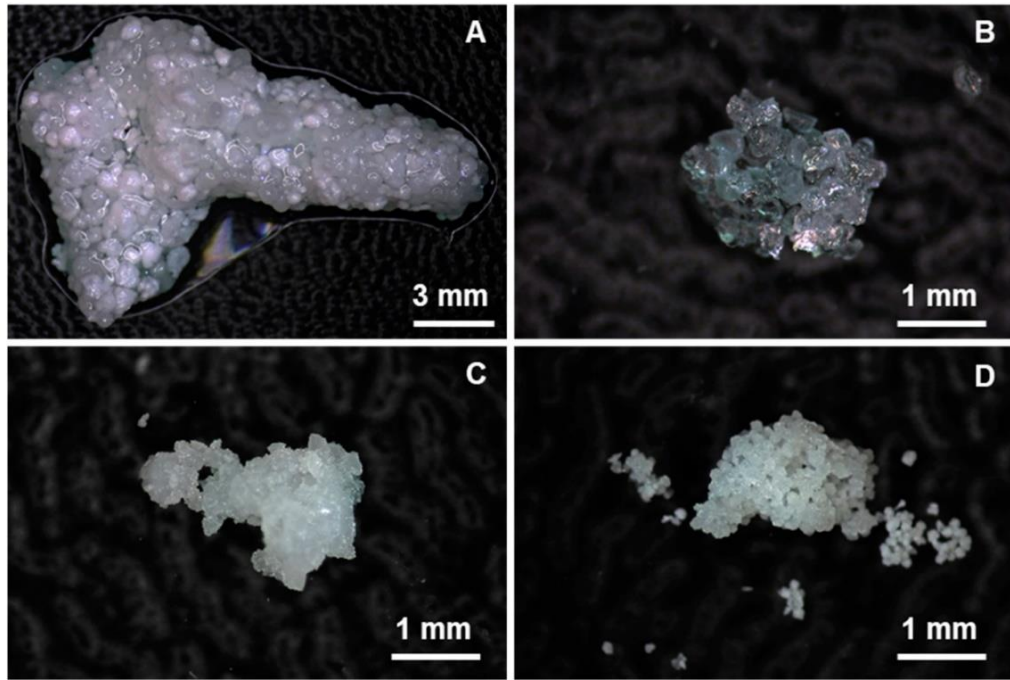
Alkyylitrikloorisilaaneissa kolme klooriatomia on sitoutunut piiatomiin ja piiatomiin kiinnittynyt alkyyliketju voi olla eri pituinen. Kuvassa 2 on esitetty butyylitrikloorisilaanin kemiallinen rakenne.



Kuva 2. Butyylitrikloorisilaanin kemiallinen rakenne

Sooli-geeliprosessissa klooriatomit reagoivat veden kanssa ja hydrolyysin seurauksena muodostuu erittäin reaktiivisia silanoleja vapauttaen suolahappoa reaktiotuotteena. Silanolit muodostavat siloksaanisidoksia toisten piiatomien kanssa. Siloksaanisidoksissa kahden piiatomin välille muodostuu happisilta. Trikloorisilaaneissa on kolme reaktiivista silanoliryhmää ja jokainen ryhmistä muodostaa siloksaanisidoksen. Tämän takia muodostuu kolmiulotteinen verkkorakenne. Siloksaanisidosten muodostumista voidaan kutsua myös geelitymiseksi, koska verkkomainen rakenne muodostaa hydrogeelin. (Herbort et al. 2018b; Sturm et al. 2020)

Alkyyliketjut ovat hydrofobisia, minkä vuoksi alkyylitrikloorisilaanit pyrkivät kiinnittymään vedessä olevien mikromuovipartikkeleiden pintaan. Saman aikaisesti siloksaanisidoksia muodostuu ja mikromuovipartikkelit kiinnittyvät alkyyliketjuihin. Verkosto koostuu muodostuneista silaaniyhdisteistä ja mikromuovipartikkeleista. Tällaista rakennetta kutsutaan inkluusiokompleksiksi. Rakenne on pystytty todistamaan inkluusiokompleksiksi alkuaineanalyysillä ja IR-analyysimenetelmillä. (Herbort et al. 2018b; Sturm et al. 2020) Inkluusiokompleksi (engl. inclusion compound) on kompleksi, joka koostuu niin kutsutusta isäntäkomponentista ja vieraskomponentista. Isäntäkomponentti muodostaa ontelon, jossa vieraskomponentti sijaitsee. (IUPAC Gold Book 2023) Isäntäkomponentti on tässä inkluusiokompleksissa siloksaanisidoksilla muodostunut verkkomainen piin rakenne ja sisällä oleva muovipartikkeli on vieraskomponentti. Isäntä- ja vieraskomponentin välillä on Van der Waals -voimia (IUPAC Gold Book 2023). Inkluusiokompleksit ovat sitä vakaampia, mitä paremmin isäntäkomponentin sisään muodostunut onkalo saadaan täytettyä vieraskomponentilla eli mikromuovipartikkeleilla (Herbort et al. 2018b).



Kuva 3. Agglomeraatteja erilaisten orgaanisten silaanien avulla. A = PE-X ja PP/PE, B = *n*-butyyli Trikloorisilaani ja PA, C = iso-oktyyli Trikloorisilaani ja PES, D = (3-propyylikloori)trikloorisilaani ja PVC. (Sturm et al. 2021)

Agglomeraatissa mikromuovipartikkelit jäävät orgaanisen silaanin muodostaneen ohuen, läpikuultavan valkoisen kerroksen alle. Yksittäiset mikromuovipartikkelit ovat kuitenkin yhä nähtävissä kerroksen läpi. Muodostunut agglomeraatti on sitkeä ja viskoelastinen kuten tyypillisesti hydrogeelit ovat. Agglomeraatit tarttuvat myös erilaisiin pintoihin tahmeutensa takia. (Sturm et al. 2021) Kuvassa 3 on esitetty neljä erilaista agglomeraattia, joissa kalvon sisällä on mikromuovipartikkelit ja ulkokuorena on orgaanisesta silaanista muodostunut geelimäinen kerros. Jokaisessa kuvassa on eri muovityyppi ja eri orgaaninen silaani. Kuvat agglomeraateista on otettu optisella mikroskoopilla.

3.2 Mikromuovisaantoihin vaikuttavat olosuhteet

Sooli-geeliprosessin olosuhteita muuttamalla voidaan vaikuttaa muun muassa reaktion nopeuteen ja muodostuvan inkluusiokompleksin kokoon. Piistä irtoavan orgaanisen osan tai molekyylin avulla voidaan vaikuttaa hydrolyysin ja kondensaation nopeuteen. Irtoava ryhmä voi olla esimerkiksi klooriatomi, hydroksyyli ryhmä (-OH) tai alkoksiryhmä (-OR). Irtoava ryhmä vaikuttaa aineiden reaktiivisuuteen ja sen seurauksena muodostuvaan verkkomaiseen rakenteeseen ja sen käyttäytymiseen partikkeleita, tässä tilanteessa mikromuovipartikkeleita, kohtaan. (Sturm et al. 2020)

Sooli-geeliprosessissa on tärkeää optimoida reaktion nopeus. Geeli ei saa muodostua liian nopeasti, koska mikromuovipartikkelien on ehdittävä kerääntyä lähelle toisiaan agglomeraateiksi ja sen jälkeen jäämään geelin sisään eli kiinnittymään. Jos geeli muodostuu liian nopeasti, mikromuovipartikkelit eivät ehdi paikallistumaan silaanien lähelle. Tällöin mikromuovien poistotehokkuus heikkenee ja vaihtelut saannoissa ovat suuret. Agglomeraatioprosessi ei saa olla myöskään liian hidaskas, jotta prosessi pysyy tehokkaana ja potentiaalisena menetelmänä teollisessa mittakaavassa. (Sturm et al. 2020)

Tutkittujen alkyyliketjujen pituus on vaihdellut yhden ja kahdeksantoista hiilen välillä. Tutkimuksissa on käytetty agglomeroitumiseen polypropeenia ja polyeteeniä muovityypeinä, koska ne ovat kemiallisesti yksinkertaisia muoveja ja laajasti käytettyjä sekä valmistettuja muovityyppejä. Korkeimmat saannot ja pienimmät vaihtelut on saatu alkyyliketjulla, jonka pituus on kolmen ja viiden hiilen välillä (Sturm et al. 2020). Nämä hiiliketjut saavuttavat tehokkaimmin mikromuovipartikkeleita agglomeraattiin ja keskihajonta eri kokeiden välillä on pieni (Sturm et al. 2020). Keskipitkillä hiiliketjuilla, kuten butyyli-*trans*-1,4-diklorisilaanilla on saatu poistettua 98,3 % mikromuoveista (Herbort et al. 2018b). Yli kahdeksan hiiliset alkyyliketjut muodostavat geelin välittömästi veden kanssa reagoinnin jälkeen. Tutkimusten mukaan geelin muodostamiseen kestää 5–20 sekuntia, kun orgaaninen silaani on lisätty veteen. Tällöin muovipartikkelit eivät ehdi lokalisoitumaan geelin lähetyville ja geelin muodostumisen jälkeen yhdiste on stabiili eikä ole vuorovaikutuksessa mikromuovien kanssa. Hyvin lyhyen hiiliketjun affiniteetti ei riitä muodostamaan riittävän vahvaa vuorovaikutusta mikromuovin pinnan ja orgaanisen silaanin välille. Keskipitkillä hiiliketjuilla on riittävän hidaskas geelityminen ja riittävän korkea affiniteetti lokalisoimaan mikromuovipartikkelit. (Sturm et al. 2020)

Jätevesien käsittelyssä veden laatu, lämpötila ja pH-arvo voivat vaihdella. Sturm et al. (2021) ovat tutkineet veden laatua ja lämpötilan vaikutusta orgaanisten silaanien poistotehokkuuteen. Veden lämpötilalla ei ole vaikutusta mikromuovien poistamisen tehokkuuteen. Polyeteenin ja polypropeenin mikromuovisekoituksesta on saatu poistettua kolmessa eri lämpötilassa 97,0–98,9 %. Kokeissa käytetyt lämpötilat ovat olleet 7,5 °C, 20 °C ja 40 °C. (Sturm et al. 2021) Jätevedenpuhdistusprosesseissa veden lämpötila voi vaihdella kyseisellä välillä riippuen menetelmästä, vuodenajasta ja jätevedenpuhdistamon sijainnista. Saantoprosentit ja keskihajonta eri lämpötiloissa on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Polyeteenin ja polypropeenin sekoituksen saantoprosentit eri lämpötiloissa eri orgaanisilla silaaneilla. Mukailten lähteestä Sturm et al. (2021)

	Lämpötila (°C)	Saanto (%)	Keskihajonta (%)
PE-X	7,5	98,9	1,7
PE-X	20	97,0	1,3
PE-X	40	98,3	0,8
n-butyylitrikloorisilaani	7,5	97,0	1,7
n-butyylitrikloorisilaani	20	98,3	1,0
n-butyylitrikloorisilaani	40	98,0	0,0
iso-oktyylitrikloorisilaani	7,5	97,6	1,0
iso-oktyylitrikloorisilaani	20	97,5	1,7
iso-oktyylitrikloorisilaani	40	98,2	0,9

Mikromuovien agglomeroitumista on tutkittu erilaisissa vesiolosuhteissa, jotta ymmärrettäisiin, millainen vaikutus veden laadulla on agglomeraatioprosessiin. Sturm et al. (2021) on tutkinut mikromuovien agglomeroitumista suolavedessä, demineralisoidussa vedessä ja biologisesti käsitellyssä vedessä. Merivesissä suolapitoisuus vaihtelee, yleisimmin pitoisuus on 3,2–3,8 %. Tutkimuksissa suolapitoisuus oli 3,5 %. Poikkeuksena on hyvin suolapitoiset järvet, kuten kuollut meri, jossa veden suolapitoisuus on yli 10 %. Näissä vesistöissä korkealla suolapitoisuudella voi olla vaikutusta agglomeroitumiseen. Tehdyissä tutkimuksissa veden laadulla ei ole ollut merkitystä polypropeenin ja polyeteenin sekoituksen saantoprosentteihin eri orgaanisten silaaniavain avulla. Saantoprosentit eri vesiympäristöissä ja eri orgaanisilla silaaneilla ovat 92,9–99,4 % veden laadusta riippumatta. (Sturm et al. 2021) Taulukossa 2 on esitetty saantoprosentit ja keskihajonta eri laatuksille vesille.

Taulukko 2. Polyeteenin ja polypropeenin sekoituksen saantoprosentit eri veden laaduissa eri orgaanisilla silaaneilla. Mukailten lähteestä Sturm et al. (2021)

	Veden laatu	Saanto (%)	Keskihajonta (%)
PE-X	Demineralisoitu vesi	97,5	1,2
PE-X	Suolavesi	99,4	0,4
PE-X	Biologisesti käsitelty vesi	98,7	0,2
n-butyylitrikloorisilaani	Demineralisoitu vesi	98,3	1,7
n-butyylitrikloorisilaani	Suolavesi	97,3	1,0
n-butyylitrikloorisilaani	Biologisesti käsitelty vesi	97,8	1,0
iso-oktyylitrikloorisilaani	Demineralisoitu vesi	97,5	2,1
iso-oktyylitrikloorisilaani	Suolavesi	92,9	10,1
iso-oktyylitrikloorisilaani	Biologisesti käsitelty vesi	97,6	1,0

Veden pH-arvolla on merkitystä muodostuvan agglomeraatin haaroittuneisuuteen. Jos pH-arvo on 2–7, agglomeraatista muodostuu haaroittunut. Korkeissa (pH > 7) ja matalissa (pH < 2) pH-arvoissa muodostuu kompaktimpi agglomeraatti. (Sturm et al. 2020) Teollisuuden vedenpuhdistamoissa erilaisia kemikaaleja voi käyttää vaivattomammin ja käyttö vaatii vähemmän tutkimusta, koska veden ei tarvitse olla juomakelpoista ja teollisuudessa käytetyt pH-arvot ovat usein poikkeuksellisen korkeita tai matalia. Teolliset vedenpuhdistusprosessit ovat myös usein suljettuja kiertoja. Kunnallisissa jätevedenpuhdistamoissa vesi sen sijaan pitää puhdistaa juomakelpoiseksi ja pH-arvon on oltava 6–9 riippuen jätevedenpuhdistamon koosta ja vedenpuhdistamoille asetetuista määräyksistä. Sooli-geeliprosessi voidaan tehdä sekä emäksisissä että happamissa olosuhteissa, koska katalysaattoria voidaan vaihtaa olosuhteisiin sopivaksi. Siksi pH-arvolla ei ole prosessin kannalta merkittävää vaikutusta agglomeroitumiseen. Erityisen matalissa ja korkeissa pH-arvoissa hydrolyysi ja kondensaatioreaktio tapahtuvat nopeasti ja sen seurauksena geeliytyminen on nopeaa. (Herbort et al. 2018b)

3.3 Eri muovityypit agglomerointiprosessissa

Laboratoriotutkimuksissa on tutkittu polypropeenin, polyeteenin, polyamidin, polyesterin ja polyvinyylidikloridin agglomeroitumista alkyylitrikloorisilaanien avulla. Nämä ovat

yleisimmin käytettyjä muoveja ja niitä löytyy usein myös jätevesistä. Kaikissa tutkimuksissa on hyödynnetty teollisuudessa valmistettuja granulaatteja.

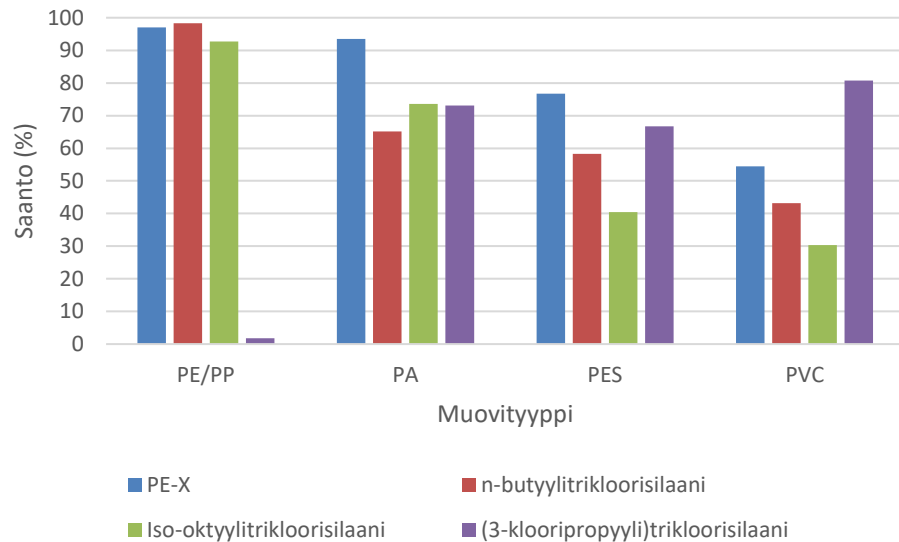
Erilaisilla muoveilla on erilainen kemiallinen rakenne ja sillä on vaikutusta polymeerin poolisuuteen. Osa muoveista, esimerkiksi polypropeeni ja polyeteeni, koostuvat pelkästään alkaaneista eli ne ovat hiilivetyjä. Kaikki hiilivedyt ovat poolittomia yhdisteitä eli molekyyllissä ei ole varausjakauman epätasaisuutta. Polyamidilla on rakenteessa typpi- ja happiatomi ja polyesterillä on happiatomi rakenteessa. Nämä yksittäiset atomit (engl. heteroatoms) vaikuttavat poolisuuteen ja sen takia polyesteri ja polyamidi ovat poolisia. Rakenteissa on kuitenkin dominoivana osana hiilivetyisidos, jolloin poolisuus on havaittavissa, mutta rakenne ei ole hyvin poolinen. Polyvinyylidikloridissa joka toiseen hiileen on sitoutunut vedyn sijaan klooriatomi, jonka seurauksena rakenne on hyvin poolinen. (Sturm et al. 2021)

Polypropeenin ja polyeteenin agglomeroitumista on tutkittu eniten erilaisilla orgaanisilla silaaneilla. Sturm et al. (2020) on saanut polyeteenin saantoprosenteiksi 95,2–99,1 % eri pituisilla hiiliketjuilla, joista paras tulos, 99,1 %, on saatu butyyliatrikloorisilaanilla. Samassa tutkimuksessa samoilla orgaanisilla silaaneilla polypropeenin saantoprosentiksi on saatu 96,6–99,0 %. Paras saantoprosentti, 99,0 %, on saatu propyyliatrikloorisilaanilla.

Sturm et al. (2021) käyttivät tutkimuksissaan kolmea eri poolitonta orgaanista silaania ja yhtä poolista orgaanista silaania. Poolittomat orgaaniset silaanit ovat olleet butyyliatrikloorisilaani, PE-X ja oktyyliatrikloorisilaani ja poolinen yhdiste on ollut (3-klooripropyli)atrikloorisilaania. PE-X on eri orgaanisten silaanien sekoitus. Tutkimuksissa on selvinnyt, että mikromuovien poolisuuden noustessa poolittoman silaanin tehokkuus heikkenee ja muodostuvien agglomeraattien koko pienenee alle 1 millimetrin kokoiseksi. Poolisen polyvinyylidikloridin saanto on vain 30–55 % poolittomalla orgaanisella silaanilla. Poolisuuden lisäksi saantoon voi vaikuttaa myös PVC:n korkeampi tiheys verrattuna poolittomiin muoveihin. Korkeamman tiheyden vuoksi partikkelit uppoavat sekoituksessa pohjalle eivätkä välttämättä muodosta agglomeraatteja yhtä tehokkaasti kuin kevyemmät muovit. (Sturm et al. 2021) Kuvassa 4 on esitetty eri muovien saantoprosentit eri orgaanisten silaanien avulla.

Polyvinyylidikloridipartikkelien saannon parantamiseksi on tutkittu, miten korkea saantoprosentti saadaan hyödyntämällä poolista (3-klooripropyli)atrikloorisilaania, jossa yksi klooriatomi on korvannut vetyatomien alkyyliketjussa. Tällaista rakennetta kutsutaan klooratuksi hiilivedyksi. Yhdiste on poolinen ja saanto paranee verrattuna poolittomiin

orgaanisiin silaaneihin. Poolinen (3-klooripropyli)trikloorisilaani parantaa vuorovaikutusta poolisen mikromuovipartikkelin ja silaanin välillä. (Sturm et al. 2021)



Kuva 4. Mikromuovien saantoprosentit eri muoveilla ja orgaanisilla silaaneilla. Mukailten lähteestä Sturm et al. (2021)

Poolinen (3-klooripropyli)trikloorisilaani ei muodosta tehokkaasti agglomeraatteja poolittomien polypropeenin ja polyeteenin kanssa, koska poolinen orgaaninen silaani ja pooliton muovipartikkeli ei ole vuorovaikutuksessa toistensa kanssa. Tämä todistaa vahvan vuorovaikutuksen orgaanisen silaanin orgaanisen ryhmän ja mikromuovin pinnan välillä. (Sturm et al. 2021)

Klooratut hiilivedyt ovat sekä ympäristölle että ihmisterveydelle vaarallisia. Tämän takia (3-klooripropyli)trikloorisilaania ei todennäköisesti voisi käyttää laajemmassa käytössä kuin laboratorio-olosuhteissa. Pienellä kemiallisella muutoksella kuitenkin saadaan tehostettua saantoa paljon, joten tulee selvittää, mitkä erilaiset orgaaniset rakenteet soveltuvat mikromuovien agglomeroitumiseen ja ovat terveydelle sekä ympäristölle turvallisia käyttää laajemmassa mittakaavassa. Orgaanisen ryhmän muuttamisella voi olla kuitenkin merkittäviä vaikutuksia orgaanisen silaanin reaktiivisuuteen, joten mitä tahansa rakennemuutoksia ei voida tehdä. (Sturm et al. 2021)

Poolisen yhdisteen lisäksi on tutkittu, miten saantoon vaikuttaa, jos erilaisia poolittomia yhdisteitä lisätään enemmän mikromuovien sekaan. Poolisen polyvinyylidikloridin saanto paranee, kun poolitonta orgaanista silaania lisätään. Lisäämällä 1 millilitran orgaanisen silaanin seosta yhteen litraan vettä, saanto on 98,1 %. Aiemmin mainitut tulokset on saatu lisäämällä orgaanista silaania 0,1 millilitraa litraan vettä. (Sturm et al. 2021) Kemikaalin kymmenkertainen määrä lisää saantoa merkittävästi, mutta kemikaalia kuluu myös huomattavasti enemmän.

4. PÄÄTELMÄT

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli selvittää, miten mikromuovipartikkelit saadaan muodostamaan agglomeraatteja ja mitkä tekijät vaikuttavat agglomeraatin muodostumiseen. Myös muovin kemiallisen rakenteen vaikutusta agglomeraatioprosessiin haluttiin selvittää. Mikromuovien agglomeroituminen helpottaisi mikromuovien keräämistä pois jätevesistä puhdistusprosessin aikana. Jätevesien puhdistusprosessissa 96–99 % mikromuovista saadaan poistettua puhdistusprosessissa ja suurin osa päätyy puhdistamolietteeseen. Jätevesien puhdistusmäärät ovat suuria, jolloin jätevesien prosessin läpi pääsee yhä paljon mikromuovia vesistöihin. Tällä hetkellä puhdistamolietteestä ei myöskään poisteta sinne päätyneitä mikromuovipartikkeleita, jolloin ne päätyvät uudelleen ympäristöön lietteen jatkojalostuksessa.

Mikromuovien agglomerointi on uusi tapa saada muovipartikkeleita kerättyä yhteen ja poistettua vedestä. Muita viimeisen vaiheen puhdistusmenetelmiä on jo tutkittu kunnallisissa jätevedenpuhdistamoissa, mutta mikromuovien agglomeroitumista on tutkittu vasta laboratorio-olosuhteissa. Tulokset ovat olleet lupaavia ja tutkimustulosten perusteella prosessi voitaisiin skaalata teolliseen käyttöön vaadittaviin mittasuhteisiin. Tällä hetkellä mikromuovien agglomeroinnista ei ole tutkimuksia teollisessa käytössä.

Mikromuovien agglomeroitumiseen on saatu hyviä tuloksia alkyylitrikloorisilaaneja apuna käyttäen. Alkyylitrikloorisilaanit kuuluvat orgaanisiin silaaneihin. Hiiliketjun pituudella on vaikutusta, kuinka nopeasti agglomeroitumisreaktio tapahtuu ja parhaat tulokset on saatu, kun hiiliketjun pituus on ollut kolmesta viiteen hiiliatomia. Pitkillä hiiliketjuilla siloksaanisidokset muodostuvat liian nopeasti ja hyvin lyhyillä hiiliketjuilla ei ole riittävää affiniteettia tarttumaan mikromuovipartikkeleihin.

Mikromuovien agglomeroitumista on tutkittu vedessä eri lämpötiloissa eikä sillä ole ollut vaikutusta saantoprosentteihin. Voidaan siis olettaa, että agglomerointiprosessin pitäisi toimia hyvin sekä teollisuuden korkeissa lämpötiloissa että talvikuukausina kylmissä lämpötiloissa. Myöskään veden eri laadulla ei ole ollut vaikutusta saantoprosentteihin. Agglomeraatio tapahtuu yhtä tehokkaasti suolapitoisissa vesissä, biologisesti käsitellyssä vedessä ja demineralisoidussa vedessä. Tämän perusteella voidaan olettaa, että agglomeraatio voi tapahtua sekä jätevedenpuhdistuslaitoksissa eri vaiheissa että suolapitoisissa vesissä. Vain hyvin korkealla suolapitoisuudella voidaan odottaa olevan vaikutusta agglomeroitumiseen.

Mikromuovien agglomeraatioprosessissa on vielä epäselvää, miten partikkelikoko vaikuttaa agglomeraatin muodostumiseen. Laboratoriotutkimuksissa on käytetty tasakokoisia ja teollisuudessa valmistettuja partikkeleita, mutta käytännössä mikromuovipartikkelit jätevesissä voivat olla minkä kokoisia ja muotoisia tahansa.

Erilaisilla muoveilla on erilainen kemiallinen rakenne, joka luo haasteen muovien ja käytettävien kemikaalien välille. On tutkittu, että muovin sekä käytetyn orgaanisen silaanin poolisuudella on paljon merkitystä agglomeraatin muodostumiseen ja kokoon. Tutkimuksissa on tutkittu vasta viittä yleisintä muovityyppiä. Jätevesissä on kuitenkin paljon muitakin muoveja, joiden agglomeroitumista ei ole tutkittu. Poolinen polyvinyylikloridi muodosti heikosti poolittoman orgaanisen silaanin kanssa agglomeraatteja, jonka takia tutkimuksissa käytettiin poolista (3-klooripropyli)trikloorisilaania, jossa hiiliketjussa klooriatomi on korvannut vetyatomien. Nämä klooratut hiilivedyt ovat vaarallisia sekä ympäristölle että ihmisterveydelle, joten laajempi käyttö yhdisteelle ei ole suotavaa. Poolisia orgaanisia silaaneja täytyy tutkia vielä lisää, jotta löytyy yhdiste, joka muodostaa agglomeraatteja poolisten muovien kanssa ja on turvallinen käyttää.

Tällä hetkellä suurin osa mikromuovista päättyy jätevedenpuhdistusprosessissa lietteeseen. Tämän jälkeen lietteen jatkokäsittelyssä mikromuovit joutuvat usein takaisin ympäristöön, koska mikään laki ei tällä hetkellä velvoita puhdistamaan mikromuoveja lietteestä. Tietoisuuden lisääntyessä muovien ja mikromuovien haittavaikutuksista lakeja voidaan säätää tulevaisuudessa. Voidaan pitää todennäköisenä, että esimerkiksi Euroopan Unioni säätää mikromuoveihin liittyviä lakeja tulevaisuudessa. Jo tällä hetkellä osa yrityksistä kieltäytyy käyttämästä puhdistamolietettä, koska liete sisältää paljon maaperälle ja viljelyksille haitallisia aineita. Mikromuovien vaikutuksia maaperään ja maanviljelyyn on tutkittu hyvin vähän. On myös todennäköistä, että tietoisuuden lisääntyessä yhä harvempi haluaa käyttää puhdistamolietettä maanviljelyssä puhdistamattomana.

LÄHTEET

Auta, H.S., Emenike, C.U. & Fauziah, S.H. (2017). Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environmental International*, Vol. 102, pp. 165–176. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.02.013>

Basinger, J. (2017). *Chemical Processing 101: Agglomerating*. Howard Industries. Saatavissa (viitattu 13.2.2023): <http://howardchem.com/chemical-processing-101-agglomerating/>

Duis, K. & Coors, A. (2016). Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. *Environmental Sciences Europe* Vol. 28(2). <https://doi.org/10.1186/s12302-015-0069-y>

Frilander J. (2019). Jätevedet sisältävät mikromuoveja ja antibioottijäämiä - Kannattaako niistä tehtyä multaa levittää viljeltäville pelloille ja kasvimaille? *Yle, nettisivu*. Saatavissa (Viitattu 13.4.2023): <https://yle.fi/a/3-10859661>

Herbort, A.F., Sturm, M.T., Fiedler, S., Abkai, G. & Schuhen, K. (2018a). Alkoxy-silyl Induced Agglomeration: A New Approach for the Sustainable Removal of Microplastic from Aquatic Systems. *Journal of Polymers and The Environment*, Vol. 26, pp. 4258–4270. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1287-3>

Herbort, A.F., Sturm, M.T. & Schuhen, K. (2018b). A new approach for the agglomeration and subsequent removal of polyethylene, polypropylene, and mixtures of both from freshwater systems – a case study. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 25, pp. 15226–15234. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1981-7>

Jätevedenpuhdistusprosessi, Helsingin seudun ympäristöpalvelut, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 17.2.2023): <https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/jatevedenpuhdistusprosessi-lyhyesti/>

Khan, N.A., Khan, A.H., López-Maldonado, E.A., Alam, S.S., López López, J.R., Méndez Herrera, P.F., Mohamed, B.A., Mahmoud, A.E.D., Abutaleb, A. & Singh, L. (2022). Microplastics: Occurrences, treatment methods, regulations and foreseen environmental impacts. *Environmental research*, Vol. 215. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114224>

Li, X., Chen, L., Mei, Q., Dong, B., Dai, X., Ding, G. & Zeng, E.Y. (2018). Microplastics in sewage sludge from the wastewater treatment plants in China. *Water Research*, Vol. 142, pp. 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.034>

Mahon, A.M., O’Connell, B., Healy, M.G., O’Connor, I., Officer, R., Nash, R. & Morrison, L. (2017). Microplastics in Sewage Sludge: Effects of Treatment. *Environmental Science & Technology*, Vol. 51, pp. 810–818. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04048>

Millet, H., Vangheluwe, P., Block, C., Sevenster, A., Garcia, L. & Antonopoulos, R. (2019). The Nature of Plastics and Their Societal Usage. In R.E. Hester & R.M. Harrison, (eds.) *Plastics and the Environment*. Royal Society of Chemistry (RSC), pp. 1–20.

Muovien tuotantomenetelmät, Muoviteollisuus ry, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 20.2.2023): <https://www.plastics.fi/fin/muovitieto/muovit/tuotantomenetelmat/>

Muovit ovat monipuolinen materiaaliryhmä, Muoviteollisuus ry, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 20.2.2023): <https://www.plastics.fi/fin/muovitieto/muovit/>

Plastics Europe, *Plastics - the Facts 2022*, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 27.3.2023): <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022-2/>

Ragusa, A., Svelato, A., Santacroce, C., Catalano, P., Notarstefano, V., Carnevali, O., Papa, F., Rongioletti, M.C.A., Baiocco, F., Draghi, S., D'Amore, E., Rinaldo, D., Matta, M. & Giorgini, E. (2021). Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. *Environment International*. Vol. 146 <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106274>

Sperling, L. H. & Sperling, L. H. (2005). *Introduction to Physical Polymer Science*. John Wiley & Sons, Incorporated, Hoboken, United States. pp. 10–18.

Statista, Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2021, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 5.2.2023): <https://www-statista-com.libproxy.tuni.fi/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>

Sturm, M.T., Herbort, A.F., Horn, H. & Schuhen, K. (2020). Comparative study of the influence of linear and branched alkyltrichlorosilanes on the removal efficiency of polyethylene and polypropylene-based microplastic particles from water. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 27, pp. 10888–10898. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07712-9>

Sturm, M.T., Horn, H. & Schuhen, K. (2021). Removal of Microplastics from Waters through Agglomeration-Fixation Using Organosilanes—Effects of Polymer Types, Water Composition and Temperature. *Water Basel*, Vol. 13. <https://doi.org/10.3390/w13050675>

Talukdar, A., Bhattacharya, S., Bandyopadhyay, A. & Dey, A. (2023). Microplastic pollution in the Himalayas: Occurrence, distribution, accumulation and environmental impacts. *Science of The Total Environment*, Vol. 874. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162495>

Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A. & Setälä, O. (2017). Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Research*, Vol. 123, pp. 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.005>

Tekman, M.B., Walther, B.A., Peter, C., Gutow, L. & Bergmann, M. (2022). Impacts of plastic pollution in the oceans on marine species, biodiversity and ecosystems, WWF Germany. <https://doi.org/10.5281/ZENODO.5898684>

Viikinmäen jätevedenpuhdistamon esite, Helsingin seudun ympäristöpalvelut, pdf-tiedosto. Saatavissa (viitattu 17.2.2023): https://niini.fi/wp-content/uploads/2021/01/HSY0012_Viikinmaen_jatevedenpuhdistamo.pdf

Wang, T., Zou, X., Li, B., Yao, Y., Zang, Z., Li, Y., Yu, W. & Wang, W. (2019). Preliminary study of the source apportionment and diversity of microplastics: Taking floating microplastics in the South China Sea as an example. *Environmental Pollution*, Vol. 245, pp. 965–974 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.110>

Zare, Y. (2016). Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 84, pp. 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.01.020>