

Entwicklung eines Verfahrens zur Reduktion von Mikroplastik aus aquatischen Medien mittels innovativer Hybridmaterialien

vorgelegt von
M. Sc.(Chemie) Adrian Frank Herbort
aus Leinefelde-Worbis

Angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
Universität Koblenz-Landau
Fachbereich 7: Umweltwissenschaften

Berichterstatter:

Dr. Katrin Schuhen, Landau

Prof. Dr. Wolfgang Imhof, Koblenz

Tag der Disputation: 13.02.2020

MEINER FAMILIE

Der Preis des Erfolges ist Hingabe,
harte Arbeit und unablässiger Einsatz für das,
was man erreichen will.

Frank Lloyd Wright, 20.06.2011

Zusammenfassung

Die Zunahme von Mikroplastik (< 5 mm) in der Umwelt ist ein globales Problem, welches im direkten Zusammenhang mit deren steigender Produktionsmenge und –vielfalt steht. Durch direkten Eintrag (primär) oder durch Zersetzung von Meso- und Makroplastik (sekundär) gelangen Mikroplastik-Partikel über die gängigen Stofftransportwege (u.a. häusliche oder industrielle Abwässer, Straßenabflüsse, Gezeiten, Winden, etc.) in die Umweltkompartimente Wasser und/oder Boden. Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur nachhaltigen Entfernung von Mikroplastik-Partikeln (inerten organisch-chemischen Stressoren, IOCS) aus dem Abwasser basieren auf der Konstruktion von Polymer-Einschlussverbindungen. IOCS beschreiben organisch-chemische Moleküle, die beim Eintrag in das Ökosystem eine hohe Persistenz aufweisen und nur begrenzt abgebaut werden können.

Nach dem Prinzip der Cloud Point Technologie wurde eine neuartige Separationstechnik entwickelt, welche ein Partikelwachstum bei Mikroplastik induziert und eine leichtere Abtrennung aus Wasser durch Volumenzunahme nach dem Stand der Technik ermöglicht. Das Konzept zur nachhaltigen Entfernung von Mikrokunststoffen von Herborst und Schuhen basiert auf einer Dreischritt-Synthese. Dieses Konzept wurde im Rahmen der Forschungsarbeiten weiter optimiert und hinsichtlich der Kriterien Ressourceneffizienz und Wirtschaftlichkeit angepasst. Die Arbeitsgrundlage des Konzeptes basiert auf der Hypothese, dass van-der-Waals-Kräfte mit kurzer Reichweite und lokalisierte hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Präkursor und/oder Material und dem anzubindenden IOCS eine Fixierung durch die Ausbildung einer Einschlussverbindung mit Partikelwachstum induzieren können. Durch Zugabe von Silizium-basierten ökotoxikologisch nicht relevanten Werkstoffen gelingt es, in einem durch Wasser induzierten Aggregationsprozess, eine molekulare Selbstorganisation mit den hydrophoben Stressoren zu initiieren. Dies führt zu einer Phasentrennung, wodurch Agglomerate mit einem 10000-fach größeren Volumen (\varnothing 2-3 cm) aufschwimmen und im Anschluss durch effektive und kostengünstige Filtrationsverfahren (z. B. Sandfang, Fettabscheider) das Polymer-Extrakt vom aquatischen Medium getrennt werden können.

Summary

The increase in plastic particles (< 5 mm) in the environment is a global problem, which is in direct correlation to the increasing production quantity and variety. Through direct input (primary) or through the degradation of macroplastics (secondary), particles enter the environmental compartments water and/or soil via conventional material transportation paths. The research and development work on the sustainable removal of microplastic particles (inert organic chemical stressors, IOCS) from wastewater is based on the construction of polymer inclusion compounds. IOCS describe a group of organic chemical molecules, which demonstrate a high level of persistence upon entry in the ecosystem and whose degradation is limited.

Following the principle of Cloud Point Technology, a novel separation technique has been developed which induces particle growth in microplastics and allows easier separation from the water by volume increase according to the state of the art. The concept for the sustainable removal of microplastics from Herbolt and Schuhen is based on a three-step synthesis. This concept was further optimized as part of the research and adapted to the criteria of resource efficiency and profitability. The fundamental research is premised on the hypothesis that van der Waals forces with short ranges and localized hydrophobic interactions between precursors and/or material and the IOCS to be connected can induce a fixation through the formation of an inclusion compound with particle growth. Through the addition of silicon-based ecotoxicologically irrelevant coagulation and inclusion units, it is possible to initiate molecular self-organization with the hydrophobic stressors in an aggregation process induced through water. It results in adhesive particle growth around the polymer particles and between particles. Subsequently, the polymer extract can be separated from aquatic media through simple and cost-effective filtration processes (e.g. sand trap, grease trap), due to the 10,000 times larger volume microplastic agglomerates.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die beigefügte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und, dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Datum, Ort

Unterschrift

Publikationsliste

Bei der vorliegenden kumulativen Dissertation handelt es sich um eine verkürzte Darstellung der Forschungsergebnisse. Die ausführlichen Ergebnisse wurden bereits in nationalen und internationalen Fachzeitschriften publiziert und auf nationalen und internationalen Konferenzen und Tagungen in Form von Postern und Vorträgen präsentiert.

Patente

Schuhen, K., Herbort, A.F.: Use of alkyl-trichlorosilanes and/or silsesquioxanes for the removal of microplastic particles from water and/or a body of water. WO2019166442A1(06.09.2019).

Schuhen, K., Herbort, A.F.: Method for removing impurities, especially microplastics particles, from water and/or a body of water and/or for purifying and/or processing water and/or a body of water, a kit, and also uses. WO2019215218A1 (14.11.2019).

Schuhen, K., Herbort, A.F.: Activated carbon composition and its use for the removal of microplastic particles from water and / or a body of water and / or for the purification of water and / or a body of water. DE102018003805A1 (14.11.2019).

Zahnen, H., Ney B., Schuhen, K., Herbort, A.F.: Method and system for water treatment, particularly for removing anthropogenic impurities in the form of microplastic and/or dissolved organic-chemical micropollutants. WO2019219106A1 (21.11.2019).

Publikationen nach peer-review Verfahren

Appendix A.1: *Herbort, A.F., Schuhen, K.:* A concept for the removal of microplastics from the marine environment with innovative host-guest relationships, *Environmental Science and Pollution Research* (2017) S. 11061-11065, veröffentlicht am 16.07.2016, DOI: 10.1007/s11356-016-7216-x.

Appendix A.2: *Herbort, A.F., Sturm, M.T., Hiller, C., Schuhen, K.:* Ökologische Chemie von Nano-und Mikroplastik – Ab wann werden Alltagshelfer zum Umweltproblem?, *GWF Wasser + Abwasser* (2017), veröffentlicht im September 2017.

Appendix A.3: *Herbort, A.F., Sturm, M.T., Fiedler, S., Abkai, G., Schuhen, K.:* Alkoxy-silyl Induced Agglomeration: A new Approach for the Sustainable Removal of Microplastic from Aquatic Systems, *Polymer and Environment* (2018), veröffentlicht am 25.08.2018, DOI: 10.1007/s10924-018-1287-3

Appendix A.4: *Herbort, A.F., Sturm, M.T., Hiller, C., Schuhen, K.:* 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* (2018), veröffentlicht am 19.04.2018, DOI: 10.1007/s11356-018-1981-7.

Appendix A.5: *Schuhen, K., Sturm, M.T., Herbort, A.F.:* Technological Approaches for the Reduction of Microplastic Pollution in Seawater Desalination Plants and for Sea Salt Extraction, in: *Plastics in the Environment* (Hrsg. Dr. Lucia Speroni), 2018, InTech Verlag, ISBN 978-953-51-6948-2, <https://www.intechopen.com/online-first/technological-approaches-for-the-reduction-of-microplastic-pollution-in-seawater-desalination-plants>, veröffentlicht am 05.11.2018.

Appendix A.6: *Sturm, M.T., Herbort, A.F., Horn, H., Schuhen, K.:* Comparative study of the influence of linear and branched alkyltrichlorosilanes on the removal efficiency of polyethylene and polypropylene based microplastic particles from aquatic environment, *Environmental Science and Pollution Research* (2020), veröffentlicht am 09.01.2020, DOI: 10.1007/s11356-020-07712-9.

Publikationen ohne peer-review Verfahren

Herbort, A.F., Sturm, M.T., Hiller, C., Schuhen, K.: Nano- und Mikroplastik – Braucht es eine komplizierte Einzelstoffdetektion bei der Gewässeranalytik? Umdenken mit dem Wasser 3.0 – PEI?!, *GIT Labor-Fachzeitschrift* (03/2017), veröffentlicht am 13.03.2017.

Herbort, A.F., Schuhen, K.: Problem erkannt - Mikroplastik in kommunalen Kläranlagen nachhaltig entfernen. <http://www.laborpraxis.vogel.de/mikroplastik-in-kommunalen-klaeranlagen-nachhaltig-entfernen-a-617719/>, veröffentlicht am 23.06.2017.

Herbort, A.F., Schuhen, K.: Zwei Betrachtungswinkel: Kunststoffe – die Alltagshelfer oder Mikroplastik – das Umweltproblem?, *Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie*, 04/2017, veröffentlicht am 24.11.2017

Herbort, A.F., Sturm, M.T., Ney, B., Schuhen, K.: Wasser 3.0 – PEX: Wie kann man anthropogene Stressoren (reaktiv und inert) nachhaltig und effizient sowie kostengünstig aus dem (Ab-)Wasser entfernen?, wwt - Wasserwirtschaft Wassertechnik, veröffentlicht 03.2018.

Rudloff, M., Herbort, A.F., Bimmler, P., Strozynska, M., Hiller, C., Ney, B., Poppelreiter, N. Schuhen, K.: Quo vadis Spurenstoffelimination mittels Aktivkohlen Laborpraxis Teil 1-3 (2018).

Teil 1-3: <https://files.vogel.de/vogelonline/vogelonline/issues/lp/8427.pdf>, abgerufen am 11.05.2019. Teil 2: <https://files.vogel.de/vogelonline/vogelonline/issues/lp/8473.pdf>, abgerufen am 11.05.2019. Teil 3: <https://files.vogel.de/vogelonline/vogelonline/issues/lp/8571.pdf>, abgerufen am 11.05.2019.

Vorträge

DWA Landestagung Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen, Weimar, 17.05.2017, Präsentation, Posterpräsentation, Publikation in Form eines Tagungsbandes.

Junge Umweltwissenschaftler Forum 19.-22.06.2017 Münster, Präsentation, Posterpräsentation, Publikation in Form eines Tagungsbandes, Preis "Bester Vortrag".

Trifels Summer School 19.07.2017, Microplastics - Hype or real danger?.

DWA Landestagung Baden-Württemberg, Fellbach, 12.10.-13.10.2017, Präsentation, Posterpräsentation, Publikation in Form eines Tagungsbandes.

Ausstellungseröffnung „Durstige Güter“ TU Ilmenau, 12.12.2017, Präsentation.

Chemistry Conference for Young Scientists 21.02.-23.02.2018 Blankenberge/ Belgien, Removal of Inert Organic Chemical Stressors (IOCS) from Wastewater by Adding Innovative Hybrid Materials - Wasser 3.0, Präsentation, Publikation in Form eines Tagungsbandes.

Fortbildung für die DWA-Kläranlagen-Nachbarschaften DWA Landesverband Hessen/ Rheinland-Pfalz/ Saarland 20.03.2018 Biebesheim am Rhein, Einfach-effizient-zuverlässig: Projekt Wasser 3.0 Erstes, auf Stressoren erfolgreich adaptierbares Verfahren zur simultanen Entfernung von gelösten und festen organisch-chemischen Spurenstoffen erfolgreich getestet, Präsentation.

Poster und Tagungsband

International Conference on Chemistry and the Environment 2015 Leipzig 20.09.-24.09.-2015, Microplastic - Invisible Danger – Development of functionalized hybrid silica gels, S. 421-422.

Second International Conference on the Chemistry of Construction Materials 2016 München, 10.-12.10.2016, Innovative Bio-inspired Hybrid Material Combinations for the Removal of Synthetic Oligomers and Polymers from Aquatic Systems by novel Host-Guest Relationships.

ANAKON 03.-06.04.2017, From research into practice: An improved method for Detection and Characterization of organic stressors in waste water by SEC with DOC Detection

International Conference on Chemistry and the Environment 2017 Oslo/ Norwegen 18.06.-22.06.2017, Removal of Inert Organic Chemical Stressors (IOCS) from Wastewater by Adding Innovative Hybrid materials called Wasser 3.0 – StressFix².

European Polymer Congress Lyon/ Frankreich 02.07.-07.07.2017, New Ways for the Removal of Nano-and Microplastics from the Ecosystem.

Sol-Gel-Conference Liege 03.09.-08.09.2017, Removal of Inert Organic Chemical Stressors (IOCS) from Wastewater by Adding Innovative Si based Compounds (Wasser 3.0, www.wasserdreinull.de)

Wissenschaftsforum Berlin 10.09.-14.09.2017, Innovativer Ansatz zur Reduktion hydrophober, anthropogener Stressoren aus dem aquatischen Umfeld.

Wasser 2018 07.05.-08.05.2018, Entwicklung innovativer Materialkompositionen zur Reduktion von Mikroplastik aus dem Abwasser.

Auszeichnungen

Junge Umweltwissenschaftler Forum 19.-22.06.2017 Münster, Preis "Bester Vortrag"

Inhalt

Zusammenfassung.....	iii
Summary.....	iv
Publikationsliste.....	vi
Abkürzungsverzeichnis.....	xiv
1. Einleitung und Motivation	1
2. Theoretische Einführung	2
2.1 Umweltproblem Mikroplastik.....	4
2.2 Partikelanalytik in der Abwassermatrix	8
2.3 Stand der Technik in der Abwasserbehandlung – Partikelelimination.....	14
2.4 Silizium-basierte Hybridmaterialien	16
3. Kumulativer Teil der Dissertation	19
3.1 Konzept zur Entfernung von Mikroplastik aus aquatischen Medien	19
3.2 Ökologische Chemie von Nano-und Mikroplastik	21
3.3 Ein neuer Ansatz für die nachhaltige Entfernung von Mikroplastik aus aquatischen Systemen.....	23
3.4 Fallstudie zur nachhaltigen Entfernung von Polyethylen, Polypropylen und Polymermischungen aus beidem aus aquatischen Süßwassersystemen	25
3.5 Technologische Ansätze zur Verringerung der mikroplastischen Verschmutzung in Meerwasserentsalzungsanlagen und zur Meersalzgewinnung	28

3.6	Vergleichende Studie zum Einfluss von linearen und verzweigten Alkyltrichlorsilanen auf die Entfernungseffizienz von Mikroplastik-Partikeln auf Polyethylen- und Polypropylen-Basis aus dem aquatischen Umfeld	30
4.	Zusammenfassung und Ausblick	35
5.	Danksagung	36
6.	Literaturverzeichnis	37
7.	Appendix	54
	Appendix A.1.....	55
	Appendix A.2.....	61
	Appendix A.3.....	71
	Appendix A.4.....	85
	Appendix A.5.....	95
	Appendix A.6.....	112
	Appendix A.7.....	124

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Synthetische Kunststoffe.....	2
Abbildung 2: Kunststoffnachfrage in Sektoren	3
Abbildung 3: Unterschiedliche Klassifizierungen von Mikroplastik	4
Abbildung 4: Eintragungsmengen von Mikroplastik in die Umwelt, anteilig nach Quellen in g/cap a..	5
Abbildung 5: Adsorption und Desorption von Schadstoffen im aquatischen Umfeld und im Organismus.....	8
Abbildung 6: Apparatur zur Bestimmung des entfernten Mikroplastiks.....	14
Abbildung 7: Bildliche Darstellung der Hybridkieselgel Synthese.....	17
Abbildung 8: Einschlussmechanismus hydrophober anthropogener Stressoren.....	20
Abbildung 9: Optimiertes schematisches Konzept des Aggregationsverlaufs	24
Abbildung 10: ESEM Aufnahmen (Maßstab 1 mm) von einem Mikroplastik PE Blank (links) und einem beispielhaften Agglomerat aus PE mit einem n-Alkyltrichlorsilanderivat (rechts) bei der Vergrößerung von 1 mm.....	26
Abbildung 11: C,H-Elementaranalyse für die n-Butyltrichlorsilan Versuchsreihe	27
Abbildung 12: Entfernungseffizienz von PE und PP aus Wasser für die getesteten linearen alkylsubstituierten Trichlorsilane (300 µl/l) mit der jeweiligen Alkylgruppe. * C5- und C18-Alkyltrichlorsilan waren nur als Isomerenmische erhältlich.....	33

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mikroplastik-Emissionen im Vergleich	4
Tabelle 2: Verschiedene Abbauprozesse von Kunststoffen in wässriger Umgebung.....	6
Tabelle 3: Extraktion verschiedener Kunststoffmaterialien mittels gesättigter Mineralsalzlösung	9
Tabelle 4: Zusammenfassung aller Analytikmethoden	11

Schemenverzeichnis

Schema 1: Hydrolyse- und Kondensationsmechanismus eines Sol-Gel Prozesses.....	17
--	----

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
ACTS	Alkyltrichlorsilan
AK	Aktivkohle
Al-Basis	Aluminium-Basis
BAD	Bisamidyl-derivate
BCD	Biscarbamoyl-derivate
CaCl ₂	Calciumchlorid
CPE	Cloud-Point Extraktion
CU	Fixierungseinheit; capture unit
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DLS	Dynamische Lichtstreuung
Fe-Basis	Eisen-Basis
FFF	Feld-Fluss-Fraktionierung
FK-NMR	Festkörper-Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
FT-IR-Mikroskopie	Fourier-Transformations-Infrarotmikroskopie
IC	Einschlussverbindung; inclusion compound
IU	Einschlusseinheit; inclusion unit
HCl	Salzsäure
HNO ₃	Salpetersäure

H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
IOCS	Inerte organisch chemische Stressoren
IRS	Infrarotspektroskopie
IRM	Infrarotmikroskopie
KOH	Kaliumhydroxid
NaCl	Natriumchlorid
NaI	Natriumiodid
Nano-FTIR	Nanoscale Fourier-Transformations-Infrarotmikroskopie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NTA	Nanopartikel-Tracking-Analyse, nanoparticle tracking analysis
MALDI-TOF-MSI	Matrixunterstützte-Laser-Desorptions-Ionisation-Flugzeit-Massenspektrometrische Bildaufnahme
OM	Optische Mikroskopie
OCT	Optische Kohärenztomografie
PA	Polyamid
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PC	Polymercarbonat
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat

PEK	Polyetherketon
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
Pyr-GC/MS	Pyrolyse Gaschromatographie mit Massenspektroskopie Kopplung
REM-EDX	Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie
RM	Raman-Mikroskopie
RO	Reverse Osmosis, Umkehrosiose
RS	Raman-Spektroskopie
SAN	Styrol-Acrylnitril
TAD	Triazinanderivate
TED-GC-MS	Thermo Extraktion Desorption-Gaschromatographie-Massenspektrometrie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA-DSC	Thermogravimetrie gekoppelt mit dynamischer Differenzkalorimetrie
Vis-NIR	Visible-Nahinfrarot-Spektroskopie
WW	Wechselwirkungen

ZnCl₂

Zinkchlorid

μ-RS

Mikro-Raman-Spektroskopie

1. Einleitung und Motivation

Die zunehmende Umweltbelastung durch Mikroplastik-Partikel ist seit Jahrzehnten eine Bedrohung für unsere Gesellschaft und die Natur [1]. Der Anstieg der menschlichen Bevölkerung und des einhergehenden steigenden Konsums und Verbrauchs organisch-chemischer Kunststoffmaterialien stellt eine zunehmende Belastung der Umweltkompartimente Wasser und Boden dar. Diese synthetischen Makromolekül-basierenden Materialien, welche einen festen Aggregatzustand und einen Durchmesser kleiner als 5 mm in mindestens eine Raumrichtung aufweisen, belasten die Ökosysteme zunehmend [2].

Mikroplastik wird durch verschiedene Eintragspfade (z. B. häuslichem Abwasser oder Straßenabfluss) zu kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen transportiert und gelangt somit in die aquatische Umwelt [3]. Toxikologen kommunizieren eine besorgniserregende Haltung bzgl. Mikroplastik, aufgrund der negativen Effekte wie Bioakkumulation, -magnifikation, Leaching von adsorbierten organischen Schadstoffen, Monomeren und Additiven [4]. Dies hatte zur Folge, dass die Forschung und die Medienberichterstattung über Mikroplastik für die Industrie im Kosmetiksektor zu nachteiligen legislativen Maßnahmen, wie dem Verbot von Mikroplastik in Körperpflegeprodukten, geführt hat [3]. Obwohl Mikroplastik in den Umweltkompartimenten noch nicht in toxischen Mengen vorkommt, ist die proaktive Haltung, zu versuchen, dass Mikroplastik in Zukunft solche toxischen Werte nicht erreicht, insgesamt positiv zu beurteilen [3].

Die Probenahme, Extraktion, Detektion sowie Elimination von Mikroplastik gewinnt mehr und mehr an globalem Forschungsinteresse, welches das Gefährdungspotenzial und den Handlungsbedarf bestätigt [5–7]. Werden maßgebliche Fortschritte in der Analytik erreicht, ist es eine Frage der Zeit bis politisch Grenzwerte zur Partikelelimination festgelegt werden. Kläranlagen müssen daher im Rahmen einer vierten Reinigungsstufe handeln, um Spurenstoffe und Partikel nachhaltig vom (Ab-)Wasser zu entfernen.

End-of-pipe Anwendungen zur Entfernung von Mikroplastik aus Wässern sind nach dem aktuellen Stand der Technik beispielsweise im Bereich der Abwasseraufbereitung sehr kostenintensiv (Anschaffungs- und Betriebskosten, sowie potentieller Erhalt ökotoxikologisch relevanter Erzeugnisse, wissenschaftliche Diskussion zu diesen Thema s. Kapitel 2.3, Appendix A2) [8,9]. Um den negativen Auswirkungen von Mikroplastik entgegenzuwirken, sind umweltfreundliche, effiziente und kostengünstige Verfahren weiterhin erforderlich.

2. Theoretische Einführung

Seit dem Start der Kunststoffmassenproduktion in den 1940er Jahren hat die Menge an produziertem Kunststoff stark zugenommen und die Tendenz ist weiter steigend [10,11]. Die zahlreichen vorteilhaften Eigenschaften dieser synthetisch hochmolekularen Verbindungen, einschließlich Formbarkeit, Härte, Elastizität, Bruchfestigkeit, Temperaturbeständigkeit und Wärmeformbeständigkeit sowie chemische Stabilität, machen Kunststoffe zu essentiellen Materialien in fast allen Industriezweigen und Haushaltsgegenständen des täglichen Gebrauchs [12]. Die bekanntesten synthetischen Polymere sind in Duromere (langfädig, engmaschig vernetzte Makromoleküle) und Thermoplaste (langfädig, keine Vernetzung der Makromoleküle) eingeteilt (Abbildung 1) und werden über Polykondensation, Polymerisation oder Polyaddition großtechnisch produziert. Durch Vulkanisation werden Kunststoffe wie z. B. Naturkautschuk oder Silikonkautschuk hergestellt, welche als Elastomere (langfädig, wenig vernetzte Makromoleküle) klassifiziert sind.

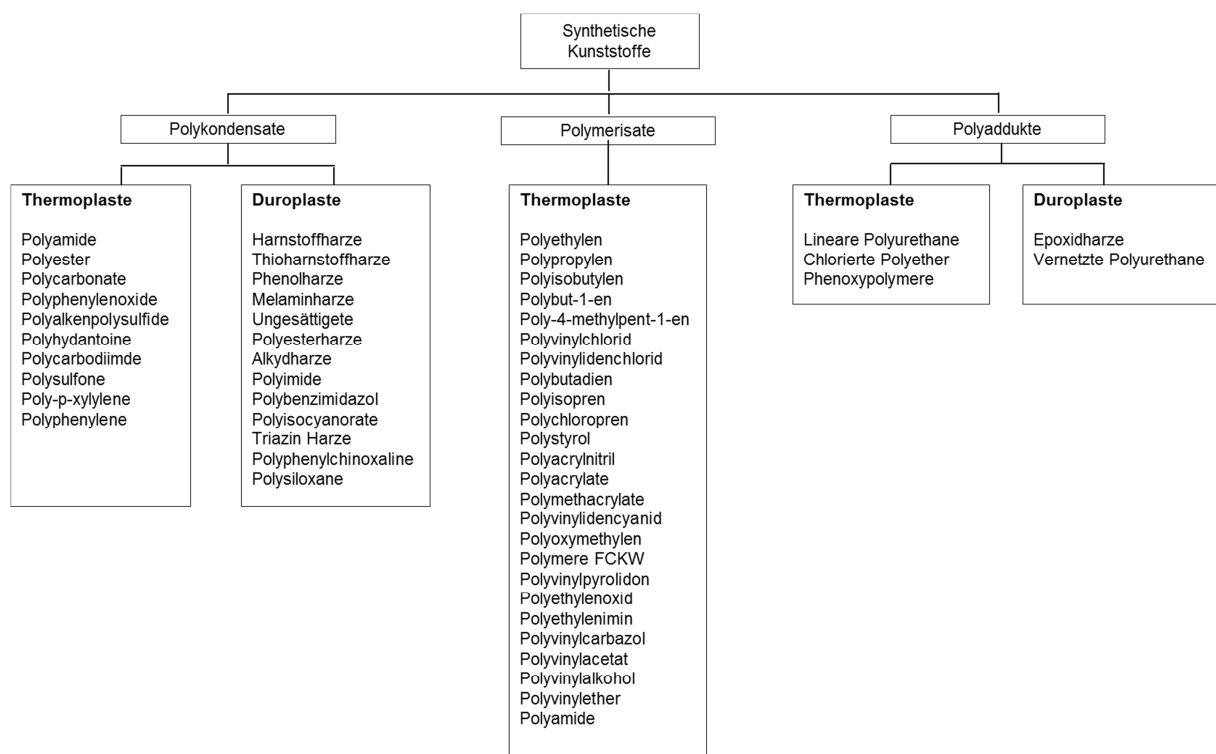


Abbildung 1: Synthetische Kunststoffe [13]

Je nach Art und Verknüpfung der Monomere können Polymere mit verschiedenen Eigenschaften, welche auch maßgeblich von der Molekularmassenverteilung (für technische Polymere im Bereich von 50.000 – 200.000 g/mol) abhängig sind, erzeugt werden [14].

Von 1950 bis 2016 stieg die weltweite Kunststoffproduktion von 1,7 Mio. t/a auf 335 Mio. t/a und weist einen zunehmenden Trend auf [10,15]. Seit 2009 ist die Kunststoffproduktion in Europa relativ stabil. Im Jahr 2016 wurden in Europa 60 Mio. t/a Kunststoff produziert [11]. Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) machen fast 50 % der gesamt produzierten Kunststoffmenge aus. Zusammen mit Polyvinylchlorid (PVC), Polyurethan (PUR), Polystyrol (PS) und Polyethylenterephthalat (PET) ergeben diese über 80 %. Beispiele für die übrigen Polymerarten sind Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN), Polyamid (PA), Polycarbonat (PC), Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Polymethylmethacrylat (PMMA), welche ebenfalls in vielen Alltagsgegenständen zu finden sind. Fast 39,7 % der produzierten Kunststoffe werden für Verpackungen verwendet. Dies bedeutet, dass sie nicht dauerhaft genutzt werden. Die Kunststoffnachfrage für das Bauwesen beträgt 19,8 %, gefolgt vom Automobil- (10,1 %), Elektro- (6,2 %) und Landwirtschaftssektor (3,4 %). Neben diesen umfassen die Sektoren Verbraucher- und Haushaltsgeräte, Sport, Gesundheit und Sicherheit weitere 4,1 %. Die restlichen 16,7 % werden auf die Bereiche Geräte- und Maschinenbau, Möbel, Medizin, etc. aufgeteilt (Abbildung 2).

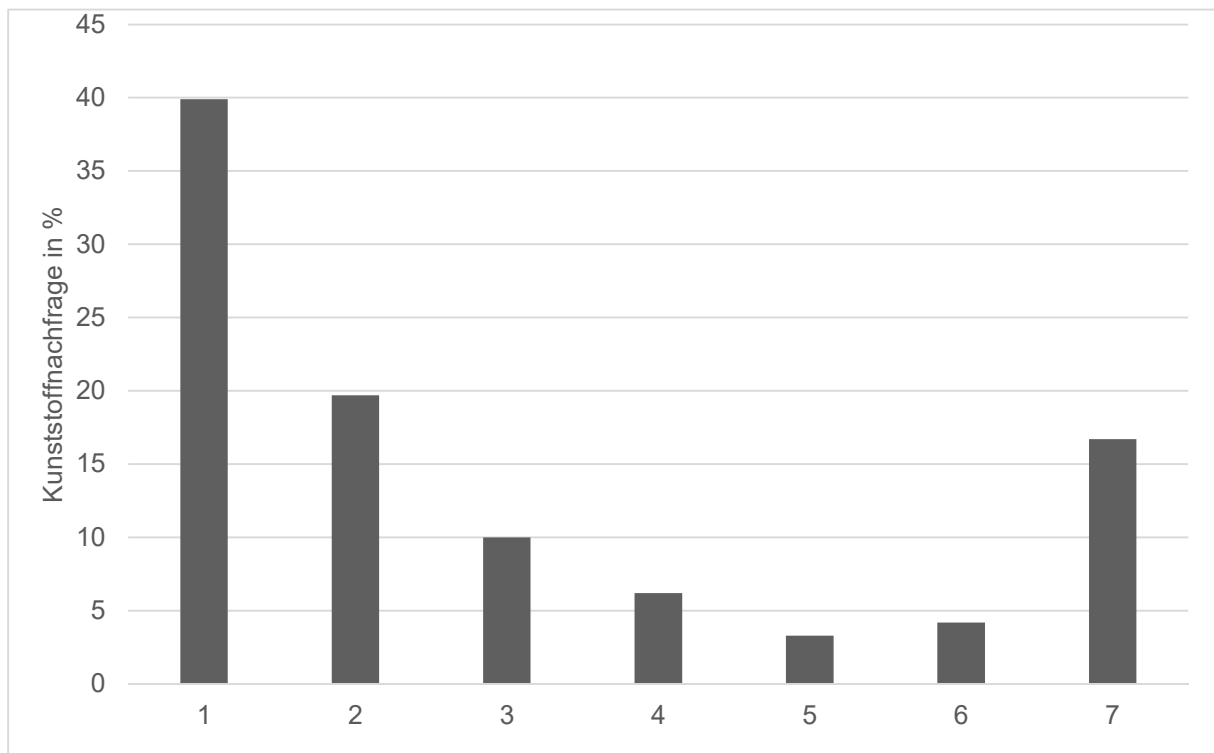


Abbildung 2: Kunststoffnachfrage in Sektoren: 1 Verpackungen, 2 Bauwesen, 3 Automobil, 4 Elektronik, 5 Landwirtschaft, 6 Alltag, 7 Geräte- und Maschinenbau, Möbel, Medizin [16]

2.1 Umweltproblem Mikroplastik

Abhängig von der Art, der Verwendung und der Haltbarkeit konvertieren alle Kunststoffzeugnisse zu Abfallprodukten [17]. Im Falle einer ordnungsgemäßen Abfallentsorgung gelangen Reststoffe in Deponien (27,3 %), werden recycelt (31,1 %) oder zur Energieerzeugung (41,6 %) verbrannt [15,16]. Nicht regelkonform entsorgter Abfall wird in der Umwelt freigesetzt und immigriert die aquatische Umwelt aufgrund von Abflüssen, Gezeiten, Winden und katastrophalen Ereignissen [18]. Gelangen Polymere in die Umwelt, werden sie aufgrund ihres chemischen Verhaltens und ihrer Partikelgröße als inerte organisch chemische Stressoren (IOCS) unterschiedlich klassifiziert (Abbildung 3).

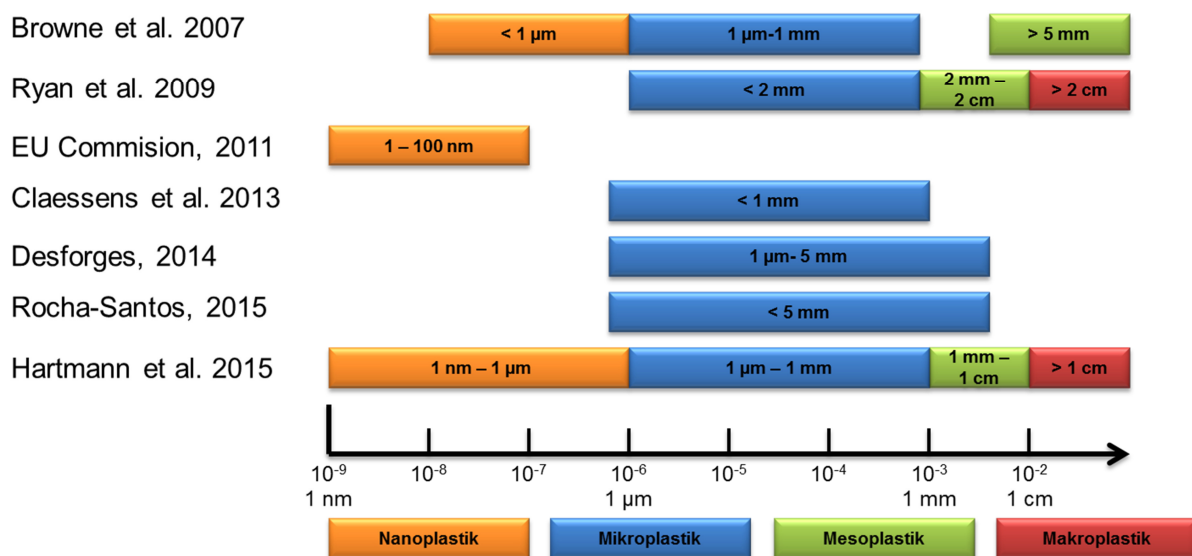


Abbildung 3: Unterschiedliche Klassifizierungen von Mikroplastik [19]

Viele Forschergruppen setzen sich mit der Thematik Mikroplastik und insbesondere mit der Eintragsmenge auseinander. Tabelle 1 fasst einige Studien zur Mikroplastik-Emission mit geografischem Bezug zusammen.

Tabelle 1: Mikroplastik-Emissionen im Vergleich [20]

Geografischer Bereich	Emission im geografischen Bereich [t/a]	Pro Kopf Emission [g/cap a]	Quelle
Deutschland*	330.000	4.000	[20]
Deutschland*	182.000 - 423.000	2.200 – 5.130	[21]
Norwegen	8.300	1.590	[22]

Schweden	16.500 – 38.400	1.670 – 3.880	[23]
Dänemark	5.500 – 13.900	965 – 2.440	[24]
Welt	1.800.000 – 5.000.000	236 - 660	[25]

*Studien unterschiedlicher Quelle für den geografischen Bereich Deutschland

Eintragspfade - Primäres Mikroplastik

Die Quellen und Eintragspfade für Kunststoffe in die Umwelt sind vielfältig. Durch direkten Eintrag (primäres Mikroplastik) gelangen z. B. Mikroplastik-Partikel aus Kosmetika (Peeling, Shampoo, Zahncreme, etc.) oder Abfallprodukte der Kunststoff- und/oder Schiffbauindustrie in (Ab-)Wässer (Abbildung 4).

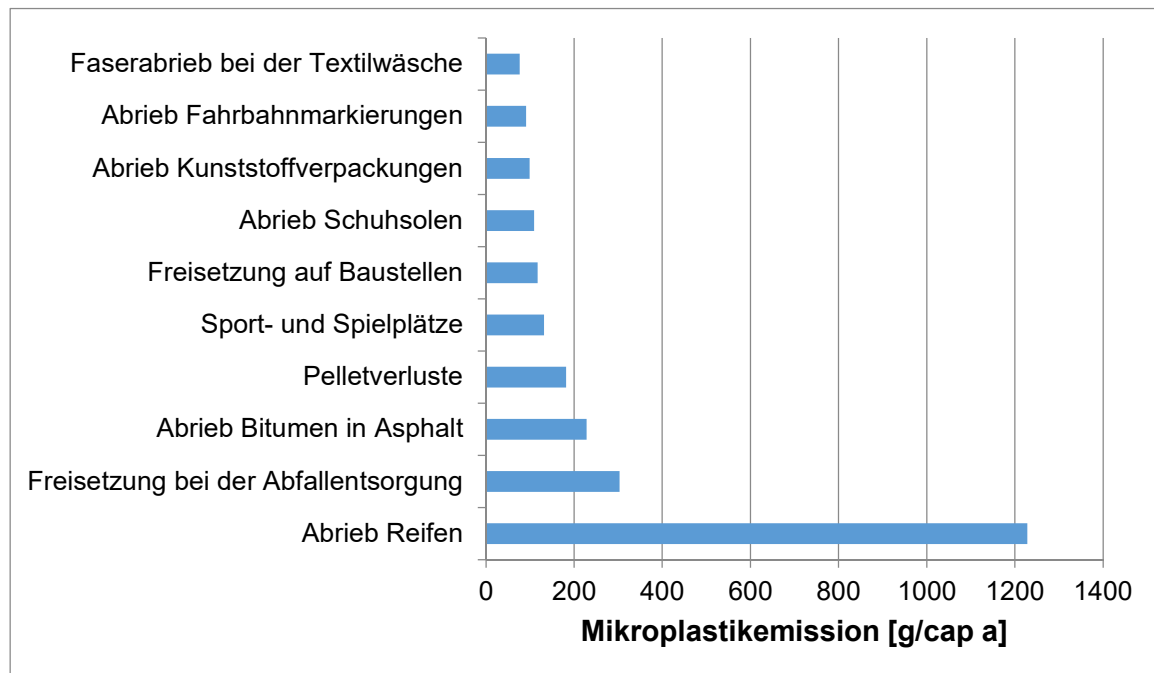


Abbildung 4: Eintragsmengen von Mikroplastik in die Umwelt, anteilig nach Quellen in g/cap a für den geografischen Bereich Deutschland [20]

Eintragspfade - Sekundäres Mikroplastik

Äußere Einflüsse chemischer, biologischer oder physikalischer Art verändern Kunststoffe in ihrer Materialbeschaffenheit (Tabelle 2). Durch physikalische oder physikalisch-chemische Prozesse werden Makro- und Mesokunststoffe zerkleinert und generieren Mikroplastik.

Tabelle 2: Überblick über verschiedene Abbauprozesse von Kunststoffen in wässriger Umgebung [19,67].

Degradationsprozess Wirkung	Ursache/ Bedingung
Bioabbau	Wirkung von lebenden Organismen (Mikroben)
Fotoabbau	Lichtbestrahlung (UV-Licht)
Thermooxidativer Abbau	Moderate Temperaturen (langsamer oxidativer Abbau)
Thermische Zersetzung	Hohe Temperaturen
Hydrolyse	Reaktion mit Wasser (keine Umweltrelevanz, da endotherme Reaktion)

Nicht korrekt nach der Abfallordnung entsorgter Müll wird den oben genannten Prozessen ausgesetzt. Dieser „indirekte“ Eintrag ins Ökosystem wird als sekundäres Mikroplastik bezeichnet. Browne et. al 2011 konnten nachweisen, dass durch Abrieb beim Waschen aus synthetischen Textilfasern (bestehend aus beispielsweise Polyester und Acryl) Mikroplastik erzeugt wird. Waschmaschinen generieren so mehr als 1.900 Mikropartikel pro Waschgang [26]. Diese Fragmente, welche teilweise visuell nicht detektierbar sind, gelangen nach dem Waschvorgang direkt in das Abwasser und weisen dort eine hohe Persistenz auf. Unter anderem ist es möglich, dass die Mikroplastik-Partikel teilweise mikrobiell abgebaut werden können (zeitaufwendiger Prozess) und dies zu ihrer Mineralisierung unter CO₂ Transformation führt [8,12,27,28]. Die Verteilung der Kunststoffemissionen liegt schätzungsweise bei 74 % primärem Mikroplastik und 26 % sekundärem Mikroplastik [20].

Einschätzung der Auswirkungen von Mikroplastik-Partikeln auf Mensch und Umwelt

Der Inhalt dieses Abschnitts wurde veröffentlicht in: **Herbort, A.F., Sturm, M.T., Hiller, C., Schuhen, K.:** Nano- und Mikroplastik – Braucht es eine komplizierte Einzelstoffdetektion bei der Gewässeranalytik? Umdenken mit dem Wasser 3.0 – PEI?!, GIT Labor-Fachzeitschrift (03/2017), veröffentlicht am 13.03.2017.

Die Erforschung der Effekte von Mikroplastik-Partikeln auf das Ökosystem, ist im Fokus einer großen Anzahl global agierender Forschungsgruppen. Mittels vieler Studien konnte bewiesen werden, dass Organismen diese Partikel anstelle von Nahrung aufnehmen und dies zu Bioakkumulation (Anreicherung eines Stoffes) und anschließender Biomagnifikation (Weitergabe der akkumulierten Stoffe in der Nahrungskette) führt [29]. Auf diesem Weg gelangen Mikroplastik-Partikel in die menschliche und tierische Nahrungskette [30–32].

Nachgewiesen wurde eine Aufnahme von Mikroplastik bei folgenden Lebewesen: Zooplankton, Muscheln, Krabben, Würmern, Seegurken, Korallen, Fischen, Seevögeln, Robben, Schildkröten, Walen und Haien [21,33–44]. Mikroplastik-Partikel führen in Organismen u. a. zu mechanischen Verletzungen, beeinflussen den Verdauungstrakt und/oder blockieren die Nahrungsaufnahme. Zusätzlich sind sie potenzielle Träger für mikrobielle Populationen, welche auch pathogene Eigenschaften haben können [45–47]. Die Einnahme von Mikroplastik hängt vom Nahrungsaufnahmeverhalten und den Lebensräumen der Organismen ab [29,48,49].

Mikroplastik-Partikel sind aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche gute Adsorbentien. Somit reichern sie Schadstoffe, wie Polychlorierte Biphenyle (PCB) oder Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) an ihrer Oberfläche an und können diese über weite Entfernungen hinweg transportieren [45,50]. Laborversuche zeigen, dass zum Beispiel die Konzentration von Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) in 0,2 bis 0,25 mm großen PE- und PVC-Partikeln bis zu 105-mal höher sein kann als im aquatischen Medium [51]. PE und PP erweisen sich in Untersuchungen als deutlich stärkere Adsorbentmaterialien als PET und PVC, aufgrund der unterschiedlich großen spezifischen Oberfläche [52–54].

Zusätzlich enthalten über 50 % aller produzierten Kunststoffe gefährliche Inhaltsstoffe, wie Monomere und/oder Additive (z. B. Flammschutzmittel, Weichmacher, etc.), welche durch Leaching Effekte (auswaschen aus dem Kunststoff) in die Umwelt gelangen oder durch die Aufnahme von Kunststoffen durch Organismen auf diese übertragen werden können [53,55–57]. Die Kombination von Monomeren, Kunststoffadditiven und der Adsorptionsfähigkeit für Schadstoffe bestimmt das Gefährdungspotenzial von Kunststoffen.

Werden Mikroplastik-Partikel durch Organismen aufgenommen existieren daher nicht nur die reinen negativen Effekte durch die Partikel selbst (z. B. Störungen des Verdauungstrakts), sondern zusätzlich können die Schadstoffe im Organismus aufgrund der veränderten physiologischen Bedingungen desorbiert werden [51,58]. Eine Folge ist die Anreicherung der Schadstoffe im Organismus (Abbildung 5).

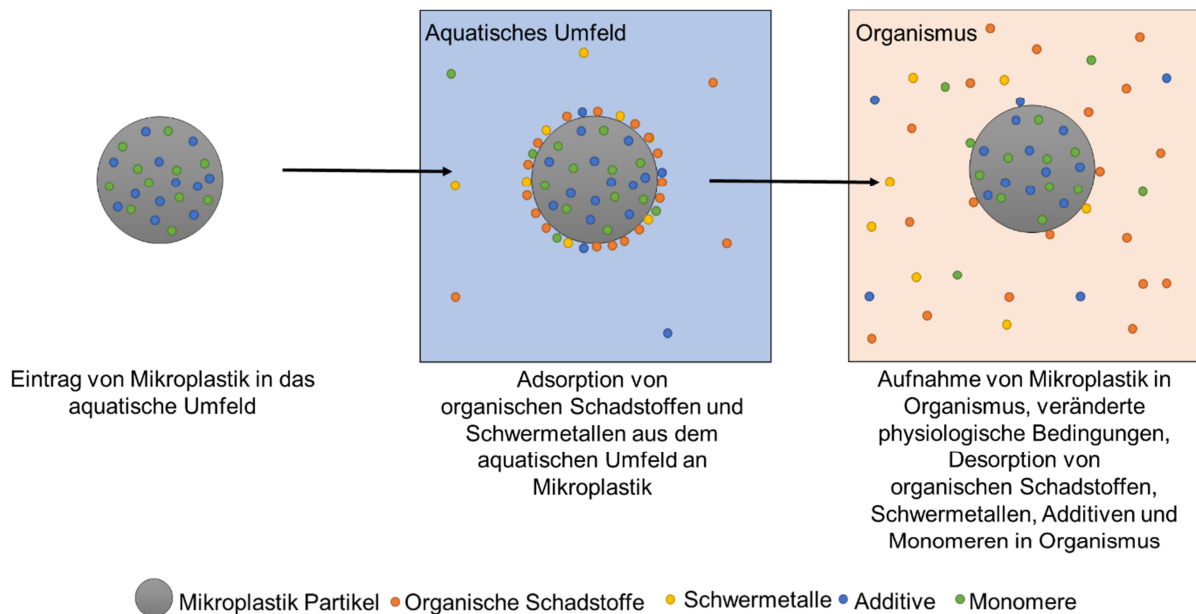


Abbildung 5: Adsorption und Desorption von Schadstoffen im aquatischen Umfeld und im Organismus [51,55,59]

2.2 Partikelanalytik in der Abwassermatrix

Teile des Inhaltes dieses Kapitels wurden veröffentlicht in: *Herbort, A.F., Sturm, M.T., Hiller, C., Schuhen, K.*: Nano- und Mikroplastik – Braucht es eine komplizierte Einzelstoffdetektion bei der Gewässeranalytik? Umdenken mit dem Wasser 3.0 – PEI?!, GIT Labor-Fachzeitschrift (03/2017), veröffentlicht am 13.03.2017.

In der komplexen (Ab-)Wassermatrix sind unterschiedlichste Partikel wie Sedimente, Mineralien, Schwebstoffe (u. a. Metallsalzverbindungen), aber auch Mikroplastik enthalten. Bereits etablierte Laboranalytik kann nur schwer in die Realmatrix transferiert werden, da durch dieses Vielstoffgemisch Interferenzen mit der komplexen Matrix nicht auszuschließen sind. Eine große Herausforderung stellt daher die Entwicklung einer analytischen Methode dar, welche exakte und reproduzierbare Daten zum Belastungsgrad der Partikel in (Ab-)Wässern liefert.

Extraktion der Partikel aus der Abwassermatrix

Bisher konnte noch kein einheitliches Verfahren zur Probenahme und Extraktion von Mikro- und Nanoplastik etabliert werden [60]. Um diese Partikel von der komplexen Abwassermatrix zu separieren wird der Dichteunterschied der Materialien genutzt. Um die Kunststoffpartikel von organischem Material (z. B. Biofilm) zu trennen werden diese mit einem Oxidationsmittel

wie 30 % Wasserstoffperoxid (H₂O₂), Salzsäure (HCl), Salpetersäure (HNO₃), Kaliumhydroxid (KOH) und/oder Enzymen behandelt [6,50,61–63]. Nach anschließendem filtrieren und trocknen werden zum wässrigen Medium Mineralsalze hinzugefügt, welche variabel die Dichte des Mediums erhöhen können (Tabelle 3). Mittels einer konzentrierten Natriumchlorid (NaCl)-Lösung ist es beispielsweise möglich, eine Dichte von 1,2 g/mol zu erreichen [64–66]. Somit können jegliche Kunststoffpartikel (0,6-2,2 g/cm³) von Mineralien und Sedimenten getrennt und aufgrund der Dichteunterschiede grob klassifiziert werden.

Tabelle 3: Extraktion verschiedener Kunststoffmaterialien mittels gesättigter Mineralsalzlösung, Natriumchlorid (NaCl, 1,2 g/cm³) Natriumiodid (NaI, 1,6-1,8 g/cm³), Calciumchlorid (CaCl₂, 1,2 g/cm³), Zinkchlorid (ZnCl₂ 1,5-1,7 g/cm³) [64]

Kunststoffart	Materialdichte in g/cm³	Geeignetes Mineralsalz
LDPE	0,92	Kein Zusatz nötig
HDPE	0,95	Kein Zusatz nötig
Nylon	1,02-1,15	NaI, CaCl ₂ , ZnCl ₂
PC	1,2	NaI, ZnCl ₂
PET	1,32-1,41	NaI, ZnCl ₂
PES	1,3 -1,4	ZnCl ₂
PEK	1,3	ZnCl ₂
PP	0,87-1,01	NaCl
PS	1,05	NaCl
PVC	1,14 -1,56	ZnCl ₂

Stand der Technik zur Mikroplastik-Detektion im aquatischen Umfeld

Die Detektion mit Hilfe optischer Mikroskopie (OM) war der Beginn der analytischen Entwicklung im Bereich Mikroplastik. Diese Methode ist jedoch sehr unzuverlässig, da häufig natürliche organische Partikel fälschlicherweise als Mikroplastik identifiziert werden [67,68]. Des Weiteren können nur Partikel > 500 µm eindeutig nachgewiesen werden. Aus der organischen bzw. physikalischen Chemie und deren Molekülcharakterisierung sind Verfahren bekannt, welche auf die Mikro- und Nanokunststoffdetektion transferiert werden können. Beispielsweise kommt die Infrarotspektroskopie (IRS) mit einer Nachweisgrenze > 500 µm

oder die verbesserte Infrarotmikroskopie (IRM) zum Einsatz, welche eine Nachweisgrenze von 20 μm aufweist [69]. Nachteilig ist, dass nur transparente Partikel detektiert werden können. Eine weitere Möglichkeit ist die Raman-Spektroskopie (RS, Nachweisgrenze $> 500 \mu\text{m}$) oder Mikro-Raman-Spektroskopie ($\mu\text{-RS}$), wodurch es möglich ist Partikel unter 1 μm zu erfassen [33,70]. Der Vorteil der RS gegenüber der IRS ist hierbei die mögliche Detektion von schwarzen nicht transparenten Partikeln [70]. Schlussfolgernd ist die RM aktuell die am besten geeignete Variante, um Mikroplastik-Partikel aus aquatischen Proben oder auch aus Sedimenten zu detektieren bzw. zu charakterisieren. Um die Oberflächen und die damit anhaftenden anorganischen Additive sowie möglichen Biofilme und/oder elementare Zusammensetzungen von Mikroplastik-Partikeln zu untersuchen kann die Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX, keine definierte Nachweisgrenze) genutzt werden [5,71]. Sie ist eine günstige und weit verbreitete Methode [70]. Die Thermogravimetrie gekoppelt mit dynamischer Differenzkalorimetrie (TGA-DSC) ist geeignet, um Mikroplastik $> 12 \mu\text{m}$ näher zu charakterisieren. Beispielsweise können die am häufigsten vorkommenden Kunststoffe PE und PP genau detektiert werden. Für eine Anwendung im Vielstoffgemisch Abwasser ist diese allerdings aufgrund starker Interferenzen ungeeignet [72]. Ein nützliches weiteres bildgebendes Verfahren ist die optische Kohärenztomografie (OCT), welche primär in der Medizintechnik Anwendung findet. Der Vorteil dieser Methode ist die 2D und/oder 3D Bildgebung, wodurch gezielt Tiefeninformationen von der Probe gewonnen werden können. Standardeindringtiefen von ca. 100 μm sind gut geeignet, um Mikroplastik optisch bewerten zu können [73]. Aktuelle Studien beschreiben Konzepte, welche die Detektion von Mikroplastik ermöglichen sollen [74,75].

Stand der Technik zur Nanoplastik-Detektion im aquatischen Umfeld

Nanokunststoffe liegen als Aggregat oder Agglomerat in einer Dimension kleiner 100 nm vor [76], weshalb eine Anwendung der bisher vorgestellten analytischen Verfahren nicht möglich ist. Die Probenvorbereitung kann mittels Cloud-Point Extraktion (CPE) erfolgen [77]. Dieser Prozess wird durch Hinzufügen eines nichtionischen Tensids in einer flüssigen Phase initiiert. Anschließend wird die Temperatur der Lösung erhöht, wodurch sich Mizellen durch die Tensid-Moleküle bilden. Übersteigt die Temperatur den "Cloud-Point" (Trübungspunkt), tritt eine Dehydrierung der Mizellen ein und die Nanopartikel beginnen zu aggregieren. Dies führt zu einer makroskopischen Phasentrennung in eine nanopartikelreiche Phase und in eine lösungsmittelreiche Phase. Die Nanopartikel-Aggregate können aufgeschlossen und anschließend analysiert werden. Potenzielle Messmethoden sind bereits im Labormaßstab etabliert (Tabelle 4). Zu diesen gehören Transmissionselektronenmikroskopie (TEM,

> 20 nm) [32], dynamische Lichtstreuung (DLS, > 27,6 nm) [34], Nanopartikel-Tracking-Analyse (Nanoparticle tracking analysis, NTA, >30 nm) [78] und Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF) [79]. Ein Transfer in den technischen Maßstab konnte bisher noch nicht gewährleistet werden. Zusammenfassend werden die möglichen Detektionsmethoden in einer Tabelle gegenübergestellt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Zusammenfassung aller Analytikmethoden

Methode	Nachweißgrenze	Quelle
Mikropartikel		
RS	> 500 µm	[70]
IRS	> 500 µm	[70]
IRM	> 20 µm	[69]
OM	> 500 µm	[67,68]
µ-RM	> 1 µm	[33]
TGA –DSC	> 12 µm	[72]
REM-EDX	Variiert je nach Auflösung	[5,71]
OCT	> 100 µm	[73]
TEM	> 20 nm	[32]
DLS	> 27,6 nm	[34]
NTA	> 30 nm	[78]
FFF	n.b.	[79]

Neue Ansätze in der Analytik

Partikelzählsysteme werden vermehrt in der Wasseranalytik eingesetzt, um beispielsweise die Trinkwasserqualität zu überprüfen [80]. Denkbar ist die Anwendung dieser Systeme auch für die Mikro- und Nanoplastik-Analytik. Problematisch ist jedoch, dass solche Systeme hauptsächlich unter Verwendung eines Lichtstredetektors zum Einsatz kommen und diese nicht zwischen Mikroorganismus und Kunststoffpartikel unterscheiden können. Dies führt dazu, dass häufig Organismen fälschlicherweise als Mikroplastik detektiert werden [81,82]. Würde man die IR oder RS Technik nutzen können und auf dieses System übertragen, wäre eine Fehlerminimierung und Kunststofftypisierung möglich. Es ist jedoch fraglich, ob in der Abwasseranalytik eine solche detaillierte Analytik notwendig ist. Häufig ist ein

Summenparameter ausreichend, welcher eine klare Aussage über die aktuelle Partikelbelastung trifft. Der von Herbort und Schuhen neu entwickelte Summenparameter PEI (Partikeleliminationsindex) kann zur Bestimmung der Partikelkonzentration in Wässern herangezogen werden (vgl. *Herbort, A.F., Sturm, M.T., Hiller, C., Schuhen, K.*: Nano- und Mikroplastik – Braucht es eine komplizierte Einzelstoffdetektion bei der Gewässeranalytik? Umdenken mit dem Wasser 3.0 – PEI?!).

Durch die Kombination aus Partikelzählung, Fluoreszenzmarkierung und Optimierung der Fluoreszenzmarker sollte es in naher Zukunft möglich sein, Mikroplastik-Partikel auch in Abwasserströmen ohne aufwändige Aufreinigungsschritte zu verifizieren. Es gilt vor allem die Pilotanlagenversuche im kontinuierlichen Mikroplastik-Eliminationsverfahren zu nutzen, um die Datenbasis zur Erarbeitung eines PEI aus der Fluoreszenzspektroskopie gekoppelten Partikelzählung zu etablieren [83–86]. Erste Studien konnten bereits zeigen, dass diese Analytikmethode durchaus sinnvoll ist für die Mikroplastik-Analytik [83,87].

Diskussion geeigneter Detektionsmethoden im Anwendungsfall Mikroplastik-Separation mittels Hybridkieselgelagglomeration

Eine Charakterisierung einzelner Polymere (bspw. PE, PP) ist bereits sehr aufwendig bzgl. der Analyse der Monomere, Oligomere, der Copolymere, deren Reaktionsprodukte und Zusammensetzung innerhalb des Inkorporationsverhaltens der Copolymere, Erarbeitung von Mikrostrukturen (Typen der Isomere, Taktizität etc...), Ermittlung von Verzweigungen und Relaxationsverhalten. Die Ergebnisse der NMR Untersuchungen (Festkörper-NMR) werden meist erst in Kombination mit GPC-Daten, IR-Informationen, (teilweise GPC-gekoppelter IR) für Polymerchemiker interpretierbar und vor allem auch einschätzbar, in welcher Struktur und verarbeitungsfähigen Form das Polymer vorliegt. In diesem beschriebenen Fall handelt es sich jedoch immer um Einzelmoleküle. Mikroplastik beschreibt ein Stoffgemisch verschiedener Polymertypen, -arten und -strukturen. Weiterhin nicht zu vernachlässigen sind auch die Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse sowie die jeweiligen Bedingungen [88,89]. Eine Charakterisierung mittels FK-NMR nimmt pro limitierenden Faktor stetig zu, die Wahrscheinlichkeit des Erhalts plausibler Messergebnisse dementsprechend kontinuierlich ab [90]. Im Oktober 2018 wurde ein Diskussionspapier zum Thema Mikroplastik-Analytik publiziert. Dabei werden die bereits erörterten Analytikverfahren (vgl. Stand der Technik Mikro-/ Nanoplastikdetektion) ebenfalls aufgezählt und als weitere Forschungsschwerpunkte genannt. FK-NMR wird in diesem Beitrag ebenfalls nicht in Betracht gezogen, da die Sinnhaftigkeit dieser Methode in diesem Anwendungsfall nicht gegeben ist.

Die Analyse von Mikroplastik bringt einige Herausforderungen mit sich. Nach den Probenahmen müssen zunächst die Mikroplastik-Partikel von den viel zahlreicheren natürlichen Partikeln getrennt werden. Die verbliebenen Partikel müssen hinsichtlich des Polymertyps, der Partikelanzahl, der Größe und sogar der Form korrekt analysiert werden. Erste Ansätze, bei denen die Partikel ausgewertet wurden, lieferten stark verzerrte Ergebnisse. Daher wurden drei aktuell alternative Ansätze weiterentwickelt, um die Anforderungen der Mikroplastik-Analyse in Wasser besser zu erfüllen: FTIR-, Raman- und Pyrolyse-GC-MS-Methoden, welche beispielsweise im BMBF Forschungsschwerpunkt „Plastik in der Umwelt“ ebenfalls genauer verfolgt werden [90]. Weitere vielversprechende Analytikmethoden sind die TED-GC-MS (Thermo Extraktion Desorption-Gaschromatographie-Massenspektrometrie, [91,92]), Vis-NIR Spektroskopie (Visible Nahinfrarot, [93,94]), Hyperspektrale Bildaufnahmen [95–98], Durchflusszytometrie [99], Durchflusszytometrie kombiniert mit Ramanspektroskopie [100], Nichtlineare Raman-Spektroskopie [101,102], Nano-FTIR [103], MALDI-TOF-MSI (Matrixunterstützte-Laser-Desorptions-Ionisation-Flugzeit-Massenspektrometrische Bild-aufnahme, [104]) Alle Verfahren sind derzeit lediglich wissenschaftliche Ansätze und stellen keinen Stand der Technik dar. Eine fundierte Datenbasis ist auch hier nicht vorhanden und eine Validierung der Ergebnisse nicht gegeben [105].

Quantitative Bestimmung der Polymerentfernung aus wässrigen Systemen

Von einer Methodenerarbeitung in der Polymeranalytik im Bereich der Mikroplastik-Detektion wurde abgesehen, da diese sowohl für den Abwasserbereich untauglich, als auch für den Aussagewert der funktionierenden technologischen Mikroplastik-Elimination nicht anwendbar gewesen wäre. Zur Bestimmung der Entfernungseffizienz des Mikroplastiks wurde 1 L destilliertes Wasser in einem 2-L-Becherglas gegeben, mit 100 mg Polymer (\varnothing 50 – 300 μm PE, PP) gemischt und 5 min bei RT gerührt. Anschließend wurde eine geringe Menge des jeweiligen Agglomerationsreagenz hinzugegeben. Nach 20 min wurde der gesamte Inhalt durch ein Analysesieb (Edelstahl, Maschenweite 1 mm, Durchmesser 20 cm) filtriert, um die Agglomerate > 1 mm zu entfernen. Unter dem Sieb befand sich ein Filtertiegel (Porosität 4, max. Porengröße 16 μm). Das Becherglas und Sieb wurden gründlich mit destilliertem Wasser gespült. Der Filtertiegel wurde zusätzlich mit Isopropanol versetzt, um mögliche Adhäsionen auf Organosiliziumbasis zu lösen. Anschließend wurde der erhaltene Feststoff 24 h bei 105 °C getrocknet und gewogen. Durch Abziehen des Taragewichts kann die Masse des Polymers im Tiegel, welches als freies Mikroplastik definiert ist, bestimmt werden. Alle im Sieb verbleibenden Agglomerate, die größer als 1 mm sind, werden als Mikroplastik-Agglomerate klassifiziert und zur Bestimmung der Entfernungseffizienz verwendet.

Abbildung 6 veranschaulicht das Testverfahren. Die Experimente wurden jeweils dreimal wiederholt.

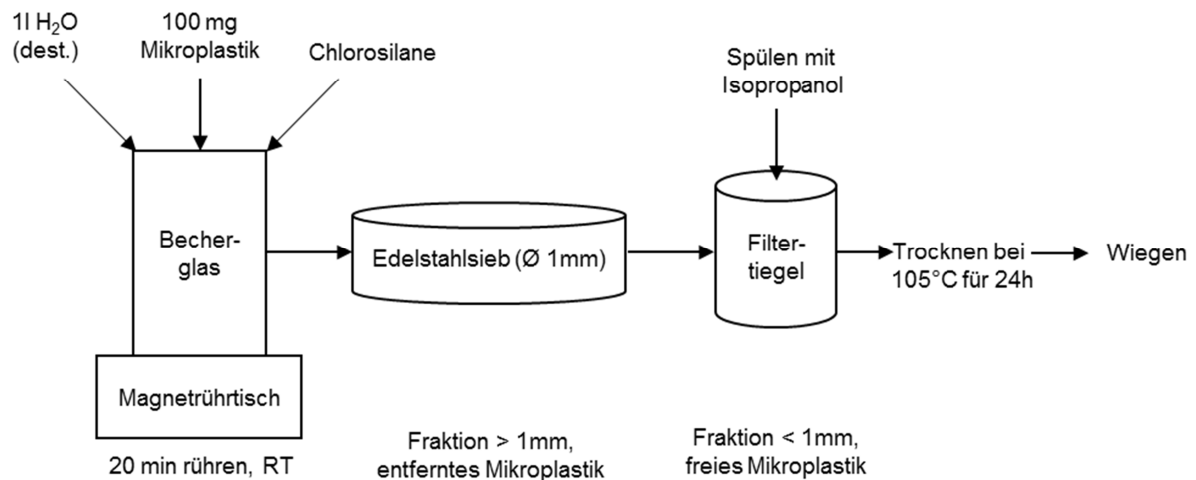


Abbildung 6: Apparatur zur Bestimmung des entfernten Mikroplastiks [106]

2.3 Stand der Technik in der Abwasserbehandlung – Partikelelimination

Teile des Inhaltes dieses Kapitels wurden veröffentlicht in: Rudloff, M., Herbolt, A.F., Bimmler, P., Strozynska, M., Hiller, C., Ney, B., Poppelreiter, N. Schuhen, K.: Quo vadis Spurenstoffelimination mittels Aktivkohlen Laborpraxis Teil 1-3 (2018).

Die sichere Entfernung von Partikel, wie z. B. Schwebstoffe, Farbstoffe, Algen, Eisen- und/oder Manganspuren sind besonders wichtig, da diese beispielsweise Nährböden für Bakterien darstellen und somit einen starken Einfluss auf die mikrobiologische Qualität des (Ab-)Wassers ausüben [107].

In Kläranlagen wird die Partikelelimination mit unterschiedlichen Verfahren erreicht. Durch Sedimentation, Filtration (Tiefen- und Ultrafiltration), Flotation oder Zentrifugation kann eine Partikelabscheidung gewährleistet werden. Mikroplastik-Partikel können nach dem jetzigen Stand der Technik durch konventionelle Abwasserbehandlungen in Kläranlagen mit einem Prozentsatz zwischen 90 und 98 % zurückgehalten werden [108–111]. Bei diesen Verfahren können moderate bis hohe Kosten in der Anschaffung oder im laufenden Betrieb entstehen [8]. Separationstechnologien bestehend aus Membranbioreaktoren sind die am vielversprechendsten Varianten in der Abwasserbehandlung, um Mikroplastik zu entfernen. Eine Entfernungseffizienz von 99,4 % konnte somit erreicht werden [110]. Im Vergleich dazu konnten herkömmliche Verfahren auf Grundlage von Belebtschlamm lediglich 98,3 % entfernen [110]. 0,5 Mikropartikel pro L passieren im Schnitt die Membranbioreaktoren,

wohingegen Sekundärbehandlungen (Belebtschlammverfahren) 5,9 Mikropartikel pro L und Tertiärbehandlungen (Sandfiltration) 2,6 Mikropartikel pro L erreichen [19,109,112]. Eine weitere Möglichkeit zur Entfernung von Mikroplastik sind biologisch aktive Filter, welche eine Effizienz von 99 % erreichen können [111]. Des Weiteren können durch Elektrokoagulations-Reaktoren Entfernungseffizienzen von 90 – 99,24 % erzielt werden [113].

Aktuell gibt es bislang nur eine Kläranlage in Deutschland, die eine Endfiltration mit Tuchfiltern als vierte Reinigungsstufe anwendet, um Mikroplastik-Partikel aus dem Abwasser zu entfernen. Mit Hilfe der Tuchfilter der Kläranlage in Oldenburg konnten laut Aussagen der Betreiber 97 % der Gesamtbelastung an Mikroplastik (von 1131 auf 29 Mikroplastik-Teilchen und Fasern pro m³) reduziert werden [114]. Die synthetischen Stofffilter haben jedoch den Nachteil, dass diese bei der Filtration mechanischen Belastungen ausgesetzt sind und somit zusätzlichen Partikelabrieb (u. a. auch Mikroplastik) erzeugen können.

Zusammenfassend sind alle genannten Separationstechnologien in der Lage Mikroplastik mit hohen Entfernungseffizienzen zu eliminieren. Dabei wird versucht die Partikel mit dessen Ursprungsgrößen und -formen zu entfernen. Bei jedem dieser Verfahren sind hohe Anschaffungs- und Betriebskosten sowie Anlagengröße und die damit benötigte Infrastruktur zu berücksichtigen.

In Pilotierungsversuchen wurde gezeigt, dass Elektrooxidation durchaus eine effektive Methode zur Entfernung von Mikroverunreinigungen darstellt [115]. Auch durch Polyelektrolyte auf Al-Basis bzw. Fe-Basis kann eine Mikroplastik-Elimination in Kombination mit Ultrafiltrationsmembranen erfolgen [116]. Dies konnte im Labormaßstab bewiesen werden und ist damit eine potenzielle Methodik für die zukünftige Abwasserbehandlung [116].

Kläranlagen sind dennoch nicht unbedeutende Punktquellen für die direkte Freisetzung von Mikroplastik in die Umwelt [26,114]. Genaue Aussagen zum aktuellen Eintrag von Mikroplastik-Partikeln in die Umwelt durch Kläranlagen können nicht getroffen werden. Ziajahromi et al. 2016 und Carr et al. 2016 sagen aus, dass kommunale Kläranlagen 96-99 % der ankommenden Polymerpartikel durch Abschöpfen und Sedimentation entfernen können [117,118]. Im Gegensatz dazu berichten Heinonen et al. 2014, Magnusson et al. 2014 und Murphy et al. 2016, dass nur geringe Mengen (ca. 5 %) der Mikroplastik-Partikel innerhalb der Fettabscheidung entfernt werden oder sich im Klärschlamm aufgrund von Mitfällungs- und Filtrationseffekten absetzen [23,114,119,120]. Eine allgemeingültige Aussage hinsichtlich Mikroplastik-Entfernung kann aufgrund der vielen Variablen, wie Größenklasse der Kläranlage, Abwasserstrom pro Stunde, Spurenstoffbelastung jeglicher Art und/oder unterschiedlicher industrieller Eintrag, nicht getroffen werden. Deutlich wird jedoch,

dass die verbleibenden Partikel mit dem geklärtem Wasser aus der Kläranlage ausgetragen werden, was zu einer erhöhten Mikroplastik-Belastung im Auslaufbereich und Flussabwärts von Abwasserbehandlungsanlagen führt [26,121]. Auch über den Klärschlamm, welcher als Dünger genutzt wird, gelangen die abgesetzten Partikel in die Umwelt [122].

Aufgrund der Belastung des Abwassers und der vielen verschiedenen Eintragspfade werden variable Mengen an Mikroplastik in der Umwelt freigesetzt [123–125]. Polymere wie PE und PP sind dabei am häufigsten im Abwasser zu finden [114,126].

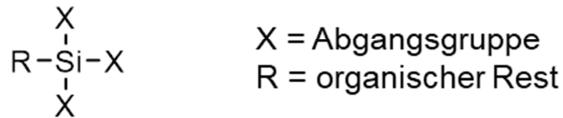
2.4 Silizium-basierte Hybridmaterialien

Die Natur bevorzugt kompakte Systeme, um unbelebte Materie aufzubauen und vermeidet Grenzflächen, weil deren Bildung energieaufwendig ist. Dennoch gibt es in der Natur poröse Stoffe, welche über ein großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis verfügen. Beispiele hierfür sind poröse Gesteinsarten wie Vulkangestein, Basalt oder die skelettartigen anorganischen Strukturen von Kieselalgen und Schwämmen [127–129]. Exemplarisch für eine technisch verfügbare Materialklasse, welche über ein großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis verfügt, sind die mesoporösen Kieselgele [130]. Diese kennzeichnet zudem ein geordnetes Porensystem mit genauen Porenradienverteilungen und -durchmessern von 2-10 nm [131]. Die Silica-Festkörper MCM-41 (mit hexagonaler Anordnung), MCM-48 (mit kubischer Anordnung) und MCM-50 (mit lamellarer Anordnung der Mesoporen) sind dabei die Standardverbindungen mit röntgenamorphen Porenwänden [132]. Verwendet man diese Materialien und kombiniert diese mit organischen Funktionalitäten, so erhält man ein robustes, thermisch stabiles System, welches zudem chemisch aktiv ist [131]. Dadurch können neue Werkstoffe gewonnen werden, welche multifunktional Anwendung finden. Die Kombination aus großem Oberflächen-Volumen-Verhältnis, strukturiertem porösen Aufbau und chemischer Reaktivität macht diese Materialien einzigartig. Durch die Einführung von C-C-Mehrfachbindungen, Alkoholen, Thiolen, Sulfon- und Carbonsäuren und/oder Aminen sind der Chemie keine Grenzen gesetzt. Somit können die Oberflächen individuell modifiziert werden, wobei die Eigenschaften des Silica-Festkörpers erhalten bleiben. Die organische Einheit wird außerdem durch eine präorganisierende Funktionalität geprägt. Präorganisationen können beispielsweise durch van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, π - π Wechselwirkungen (WW) und/oder Dipol-Dipol WW generiert werden [133].

Hybridkieselgele (Kombination anorganischer und organischer Moleküleinheiten) werden durch einen Sol-Gel Prozess hergestellt [23]. Dabei werden die Präkursoren durch

Selbstorganisationsprozesse, Hydrolyse und Kondensation in ein anorganisch-organisches Makromolekül in Form eines hochvernetzten Festkörpers umgeformt (Schema 1).

Präkursor



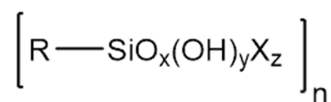
Hydrolyse



Kondensation



Hybridkieselgel



Schema 1: Hydrolyse- und Kondensationsmechanismus eines Sol-Gel Prozesses [8,134]

Die Ausgangsstoffe werden zuerst in Lösung (durch variable Lösungsmittel und Temperatureintrag) gebracht (Abbildung 7a) und es bilden sich zunächst Kolloide, weshalb eine kolloidale Dispersion entsteht, welche als Sol bezeichnet wird (Abbildung 7b). Durch weitere Verknüpfungen der Kolloide, bildet sich ein fein vernetztes Polymer, wodurch sich die Viskosität erhöht und das sogenannte Gel entsteht, in dem es die flüssige Phase im Porennetz verteilt (Abbildung 7c). Aufgrund weiterer Verbindungen und Vernetzungen, verfestigt sich das Polymernetz weiter. Im letzten Schritt wird das Lösungsmittel entfernt und es entsteht das Xerogel, ein hochvernetzter Festkörper (Abbildung 7d).

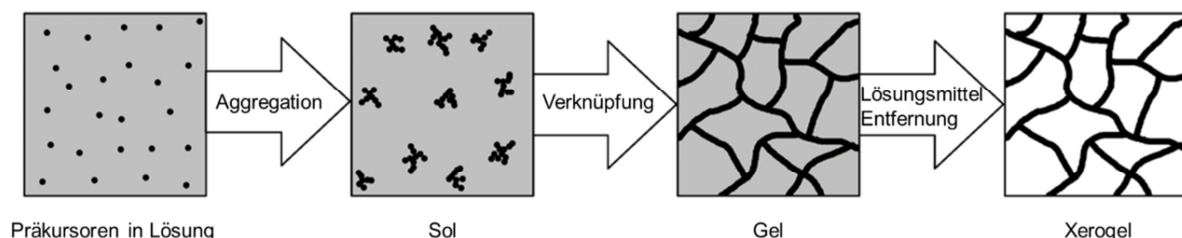


Abbildung 7: Bildliche Darstellung der Hybridkieselgel Synthese a) Präkursoren in Lösung, b) Sol, c) Gel, d) Xerogel, (Eigene Darstellung)

Hybridkieselgele sind adaptierbare Materialien, welche bereits in der Spurenstoffentfernung von Pharmazeutika reproduzierbare Ergebnisse liefern [135].

Anorganisch-organische Hybridkieselgele sind generell nachdem sie vom Präkursor zum 3D-Netzwerk organisierten Polymer überführt und calciniert wurden als ökotoxikologisch nicht relevant einzustufen. Verschiedene Forschergruppen haben die Umweltrelevanz dieser Substanzen untersucht [136–139]. Während viele mono-, di-, trialkoxysilyl- wie auch mono-, di-, trichlorsilyl-substituierten Präkursoren im Allgemeinen als Vorläuferverbindungen der Hybridkieselgel-liefernden Sol-Gel-Chemie meist noch aufgrund Ihrer Reaktivität gegenüber z. B. Wasser und der Toxizität der gebildeten Nebenprodukte (bspw. HCl) z.T. als ökotoxikologisch relevant eingestuft werden können, haben die erhaltenen Hybridkieselgele als Produkte des Sol-Gel-Prozesses i.d.R. keine ökotoxikologische Relevanz [140]. Dies geht einher mit den Beobachtungen zu Flokkulationsmitteln, die ebenfalls in dieser Einstufung zu finden sind, jedoch eine andere chemische Grundstruktur aufweisen [141].

Diese umweltschonenden Werkstoffe können auf den Bereich der Mikroplastik-Elimination transferiert werden und stellen somit neuartige Materialien dar, welche für eine Spurenstoffentfernung im Sinne der vierten Reinigungsstufe in Abwasserbehandlungsanlagen genutzt werden können.

3. Kumulativer Teil der Dissertation

Bei allen hier aufgelisteten Veröffentlichungen fungierte ich als Erstautor und übernahm die Manuskripterstellung. Sofern Co-Autoren mitauftraten, haben diese Recherchearbeiten für den Beitrag geleistet und bei der Zusammenstellung und Auswertung der analytischen Daten mitgewirkt.

Bei allen Veröffentlichungen war Frau Jun.-Prof. Dr. Katrin Schuhen die wissenschaftliche Triebkraft und Ideengeberin. Sie fungierte bei allen Einreichungen als Korrespondenzautorin und war für die inhaltliche Ausgestaltung zuständig. Abweichungen von diesem Protokoll werden gesondert aufgelistet und erläutert.

3.1 Konzept zur Entfernung von Mikroplastik aus aquatischen Medien

Der Inhalt dieses Kapitels wurde veröffentlicht in: **Herbort, A.F., Schuhen, K.**: A concept for the removal of microplastics from the marine environment with innovative host-guest relationships, *Environmental Science and Pollution Research* (2017) S. 11061-11065. DOI:10.1007/s11356-016-7216-x.

Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Publikation wird das Umweltproblem Mikroplastik aufgegriffen. Ausgehend von der Betrachtung der primären und sekundären Quellen und Eintragspfade wird der Stand der Technik im Analytikbereich diskutiert. Außerdem werden chemische Eigenschaften der wichtigsten Polymere (in Bezug auf Konsum und Verbrauch) beleuchtet. Anschließend wird ein neues Konzept zur Mikroplastik-Entfernung mittels bioinspirierter Hybridkieselgele vorgestellt.

Das Konzept zur Entfernung von IOCS besteht aus drei Syntheseschritten. Diese gliedern sich in die Synthese der Einschlusseinheit (inclusion unit, IU), dem bioinspirierten Teil hinsichtlich nachwachsender Rohstoffe und ökotoxikologischer Relevanz des Gesamtmoleküls. Als zweiter Syntheseschritt steht die Synthese der Fixierungseinheit (capture unit, CU) an. Die CU ist gekennzeichnet durch eine charakteristische Präorganisation und die Fähigkeit über eingebrachte funktionelle Gruppen Wechselwirkungen mit dem einzuschließenden Material eingehen zu können. Die CU und die IU werden anschließend im letzten Syntheseschritt zur Bildung der Einschlussverbindung (inclusion compound, IC) zusammengeführt. Hier dienen unter anderem

alkoxysilyl-Funktionen dazu, das gewünschte dreidimensionale Netzwerk aufzuspannen. Durch die Organisationsstruktur der CU werden resultierend nach dem Sol-Gel Prozess strukturierte Hybridkieselgele erhalten (Abbildung 8). Das Konzept sieht weiterhin im nächsten Schritt die Ausnutzung der Bioinspiration und der Fähigkeiten zu Wechselwirkungen der CU vor, dass es zum Einschluss der inerten Verbindungen kommt. Hydrophobe Wechselwirkungen (enthalpischer und entropischer Art) und van-der-Waals-Kräfte sind Triebkräfte für die Komplexierung hydrophober "Gäste". Wird ein Gastmolekül nachhaltig eingeschlossen, werden eingelagerte Wassermoleküle aus dem Hohlraum (Kavität) verdrängt. Der daraus entstehende Entropiegewinn (Freisetzung der Wassermoleküle) generiert einen Anstieg der Kohäsionsenergie und einen Enthalpieverlust (Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen). Je besser die Kavität durch das Gastmolekül ausgefüllt wird, umso stabiler sind die Einschlussverbindungen [142].

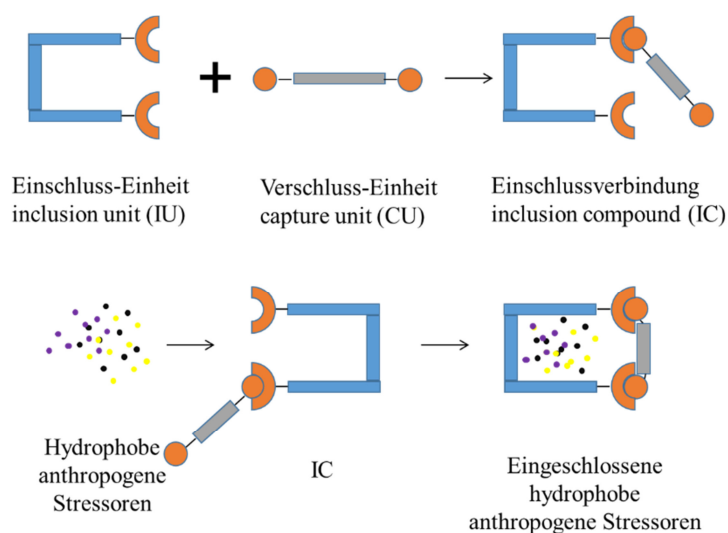


Abbildung 8: Einschlussmechanismus hydrophober anthropogener Stressoren

Im Anschluss erfolgt eine leichte Abtrennung der durch das neue Hybridkieselgel eingeschlossenen hydrophoben Stressoren durch einfache (aufgrund der Volumenzunahme) Trennverfahren, wie z. B. mittels kostengünstigen Sandfang/Fettabscheiders.

3.2 Ökologische Chemie von Nano- und Mikroplastik

Der Inhalt dieses Kapitels wurde veröffentlicht in: **Herbort, A.F., Sturm, M.T., Hiller, C., Schuhen, K.**: Ökologische Chemie von Nano- und Mikroplastik – Ab wann werden Alltagshelfer zum Umweltproblem?, GWF Wasser + Abwasser (2017).

Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Fachpublikation wird das Umweltproblem Mikroplastik diskutiert. Ausgehend von der Betrachtung der primären und sekundären Quellen und Eintragspfade wird der Stand der Technik der Abwasseraufbereitung erläutert. Anschließend wird eine neue Methodik der Mikroplastik-Entfernung vorgestellt und das in 3.1 erläuterte Konzept aufgegriffen und im Labormaßstab umgesetzt.

In der komplexen Abwassermatrix, werden nicht nur Mikrokunststoffe als Partikel definiert, sondern ebenfalls Schwebstoffe wie Mikroorganismen und Polyphosphate oder auch Metallhydroxide (Eisen, Mangan). Je nach Partikelgröße erfolgt die Partikelelimination in Kläranlagen individuell. Im Bereich > 5 mm kommen Rechen und Sandfang zum Einsatz, um Feststoffe zurückzuhalten [143]. Die chemisch inerten Mikroplastik-Partikel passieren aufgrund ihrer geringen Größe leichter und teilweise ungehindert die Reinigungsstufen einer kommunalen Kläranlage, da sie weder durch Fällungsreagenzien abgetrennt, noch durch Flockungsmittel in Makroflocken überführt werden können [143]. Resultierend verlassen diese Partikel, zu denen auch Mikroplastik gehört, die kommunalen Kläranlagen gemeinsam mit dem gereinigten Abwasser und gelangen somit in den Wasserkreislauf. Aktuell existiert eine Vielzahl von Möglichkeiten eine Fest-Flüssig-Trennung zur Eliminierung von Partikeln aus Wasser durchzuführen [144], jedoch besitzen die Verfahren limitierende Faktoren. Entweder ist das Verfahren zu unflexibel (Sedimentation, Flockung und Sedimentation) und/oder es müssen zusätzlich Chemikalien in das Abwasser eingebracht werden (Flockung, Tiefenfiltration, Mikro- und Ultrafiltration), die nachweislich einen Einfluss auf das Ökosystem haben könnten, bzw. eine effiziente Sekundärstoffverwertung oder Materialrückgewinnung verhindern. Weiterhin sind die Verfahren durch moderate bis hohe Anschaffungs- und Betriebskosten gekennzeichnet und benötigen zusätzliche Infrastruktur.

Bioinspirierte anorganisch-organische Hybridmaterialien werden in diesem Kontext mit der Konzeptumsetzung der Mikroplastik-Entfernung in Verbindung gebracht. Bekannt ist, dass solche Verbindungen eine hohe spezifische Oberfläche besitzen und Fixierungsreaktionen mit reaktiven organischen Stressoren (z. B. Pharmazeutika, Pestizide) eingehen können [135,145]. Durch das adaptive Funktionsdesign dieser Materialien ist eine Anpassung auf die

Mikroplastik-Problematik möglich. Als bioinspirierte Vorstufen konnten u. a. alkoxysilyl-funktionalisierte Vitamin Derivate (> 70 %), Triazinanderivate (> 84 %) sowie Bisamidyl (> 90 %)- oder Biscarbamoyl (> 95 %)-funktionalisierte Derivate genutzt werden, um PE nachhaltig aus dem aquatischen Medium zu entfernen. Diese Ergebnisse konnten erstmals im Labor- und im Technikumsmaßstab bestätigt und reproduziert werden. Durch Partikelwachstum, welches durch die genannten Präkursoren eingeleitet wird, entstehen Agglomerate. Diese zeichnen sich durch vergrößerte Volumina (bis zu 10000-fach) aus, wodurch eine Abtrennung nach dem Stand der Technik ermöglicht wird.

3.3 Ein neuer Ansatz für die nachhaltige Entfernung von Mikroplastik aus aquatischen Systemen

Der Inhalt dieses Kapitels wurde veröffentlicht in: *Herbort, A.F., Sturm, M.T., Fiedler, S., Abkai, G., Schuhen, K.*: Alkoxy-silyl Induced Agglomeration: A new Approach for the Sustainable Removal of Microplastic from Aquatic Systems, *Polymer and Environment* (2018). DOI: 10.1007/s10924-018-1287-3

Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Fachpublikation, welche aus Vorarbeiten der in 3.1 und 3.2 präsentierten Ergebnissen resultiert, werden genaue Belastungssituationen in Süßwassersystemen erläutert und herausgestellt, dass der Stand der Technik nur bedingt Lösungsmöglichkeiten bereitstellt.

Der konzeptionelle Ansatz von Herbort und Schuhen, welcher unter 3.1 beschrieben ist, wurde für den technischen Anwendungsbereich weiterentwickelt und mit den Erkenntnissen aus den vorherigen Forschungsarbeiten kombiniert [131,135,145,146]. Das adaptierte Konzept umfasst final zwei verfahrenstechnisch einfach umsetzbare Schritte (Optimierung des Drei-Schritt-Mechanismus), welches aus Partikel-Lokalisierung und unmittelbarer Fixierung besteht (Abbildung 9), daher entfällt die IU. Wird für das Verfahren ein bioinspirierter organischer Spacer mit einem höheren Kohlenstoffanteil (initiiert durch die organische Einheit zur Steigerung der Hydrophobizität bei gleichzeitiger Erhöhung der hydrophoben Wechselwirkungsaktivität) ausgewählt, so wird innerhalb der wasserinduzierten Reaktion ein IOCS-beladener Feststoff gebildet. Durch Zugabe dieser Lokalisationsverbindung ist es möglich, eine molekulare Selbstorganisation mit den hydrophoben Stressoren (hier Mikroplastik) in einem durch Wasser induzierten Aggregationsprozess einzuleiten [135]. Daraus ergibt sich ein agglomerierendes Partikelwachstum um und zwischen den Polymerpartikeln. Im nächsten Schritt erfolgt die Zugabe der Fixierungsverbindung, die eine Rückreaktion bzw. den Zerfall der Polymer-Agglomerate unterbindet und resultierend die nachhaltige Entfernung der Großpartikel (> 2 μm) über ein einfaches und somit kostengünstigeres Filtrationsverfahren ermöglicht [59].

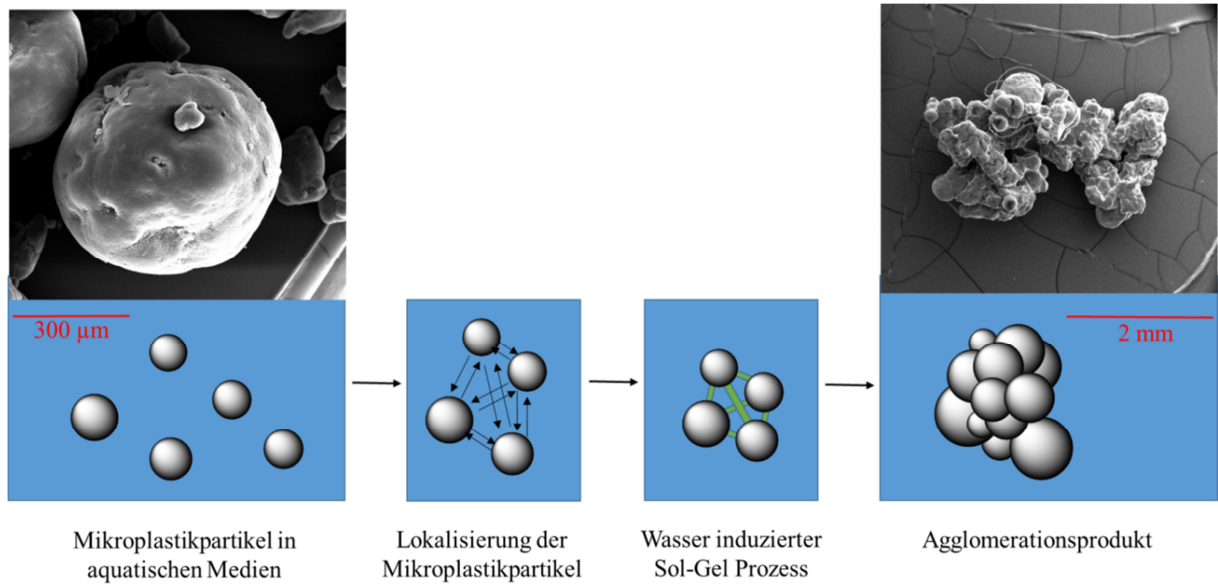


Abbildung 9: Optimiertes schematisches Konzept des Aggregationsverlaufs

Anschließend werden Lösungsansätze mittels bioinspirierter Hybridkieselgele, welche bereits erfolgsversprechend aus 3.2 hervorgingen, zur Mikroplastik-Entfernung diskutiert. Als bioinspirierte Vorstufen dienen somit erneut alkoxy-silyl-funktionalisierte Vitamin C-Derivate, trialkoxy-silyl-funktionalisierte Triazinanderivate sowie ein Bisamidyl- oder Biscarbamoyl-funktionalisierte Phenyl-derivate. Es wird die genaue Synthese dieser Moleküle beschrieben und die unterschiedlichen Materialeigenschaften genau diskutiert. Anschließend werden die erhaltenen Hybridkieselgele hinsichtlich ihrer Molekularstruktur, Partikelzusammensetzung und Kapazität zur Bildung von Einschlussverbindungen mit ultrahochmolekularen Polyethylen (UMHW-PE) untersucht [147]. Es wird erstmals gezeigt, dass die Reaktionsführung auch auf unterschiedliche Polyethylentypen bzgl. der Dichte und des Molekulargewichts übertragbar ist.

3.4 Fallstudie zur nachhaltigen Entfernung von Polyethylen, Polypropylen und Polymermischungen aus beidem aus aquatischen Süßwassersystemen

Der Inhalt dieses Kapitels wurde veröffentlicht in: **Herbort, A.F., Sturm, M.T., Hiller, C., Schuhen, K.:** Herbort, A.F., Sturm, M.T., Hiller, C., Schuhen, K.: 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 (2018). DOI: 10.1007/s11356-018-1981-7.

Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst Kunststoffe in ihren chemischen Eigenschaften beschrieben. Darauf aufbauend wird der Stand der Technik bei der Partikelabscheidung erläutert und herausgestellt, dass vorhandene Konzepte ökologisch und ökonomisch nicht zufriedenstellend sind. Anschließend werden neue Lösungsansätze mittels Alkyltrichlorsilan-basierter Hybridkieselgele zur Mikroplastik-Entfernung diskutiert.

Basierend auf einem neuen Konzept zur nachhaltigen Entfernung von Mikroplastik aus Süßwassersystemen, welches in den Kapitel 3.1 bis 3.3 bereits beschrieben wurde, wird in dieser Veröffentlichung eine Fallstudie für eine pH-induzierte Agglomeration und anschließende Entfernung von PE- und PP-Partikeln aus Wasser diskutiert. Untersucht wurden Alkyltrichlorsilane unterschiedlicher Kohlenwasserstoffkettenlängen. Daraus resultierend konnten zwei Reaktionstypen charakterisiert werden. Methyltrichlorsilan, n-Octyltrichlorsilan und n-Dodecyltrichlorsilan zeigen eine sofortige Gelierung und nur einen teilweisen Einschluss von Mikroplastik (PE, PP und Mischungen von beiden) (Reaktionstyp 1). Die geringe Stabilität der Silantrirole verursacht die sofortige Gelierung, weshalb eine Anheftung der Silantrirole an die Kunststoffpartikel und eine anschließende Akkumulierung nicht möglich ist [148]. Dies erklärt die niedrigen Einschlussraten der Mikroplastik-Partikel. Für Methyltrichlorsilan ist neben der kurzen Alkylkette auch die Affinität der Methylgruppe zu dem PE, PP oder Mischungen von beiden zu gering und es sind keine ausreichenden WW vorhanden, die einen Einschluss bewirken könnten.

Das Silanol auf n-Butyltrichlorsilan-Basis ist stabiler als die unter Reaktionstyp 1 vorgestellten Verbindungen, da die mittlere Länge der n-Butylgruppe einen stabilisierenden induktiven Effekt erzeugt [134]. Aufgrund der höheren Stabilität können diese Silanole an die Mikroplastik-Partikel (Abbildung 10 links) mittels van-der-Waals-Kräften der n-Alkylgruppen binden, diese akkumulieren und agglomerieren (Abbildung 10 rechts). n-Butyltrichlorsilan bildet das stabilste n-Alkylsilantriol und hat die längste Gelbildungszeit. Aufgrund der hohen

Stabilität wäre eine längere Reaktionszeit erforderlich, um ein großes Aggregat zu erzeugen (Reaktionstyp 2). Mit Reaktionstyp 2 ist die Agglomeration und das Partikelwachstum erfolgreich umsetzbar und die Mikroplastik-Partikel leicht aus (Ab-)Wässern entfernbar.

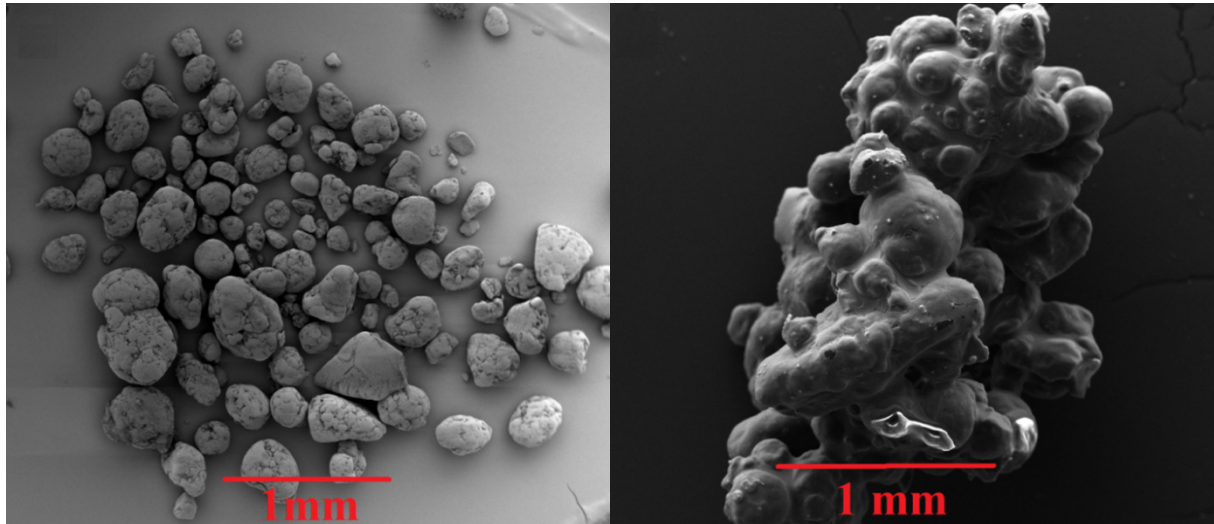


Abbildung 10: ESEM Aufnahmen (Maßstab 1 mm) von einem Mikroplastik PE Blank (links) und einem beispielhaften Agglomerat aus PE mit einem *n*-Alkyltrichlorsilanderivat (rechts) bei der Vergrößerung von 1 mm

Die Einschlussverbindungen konnten durch IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. Durch die Elementaranalyse konnte ein starker Anstieg des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes, wodurch die Einschlussverbindungen bewiesen werden (Abbildung 11).

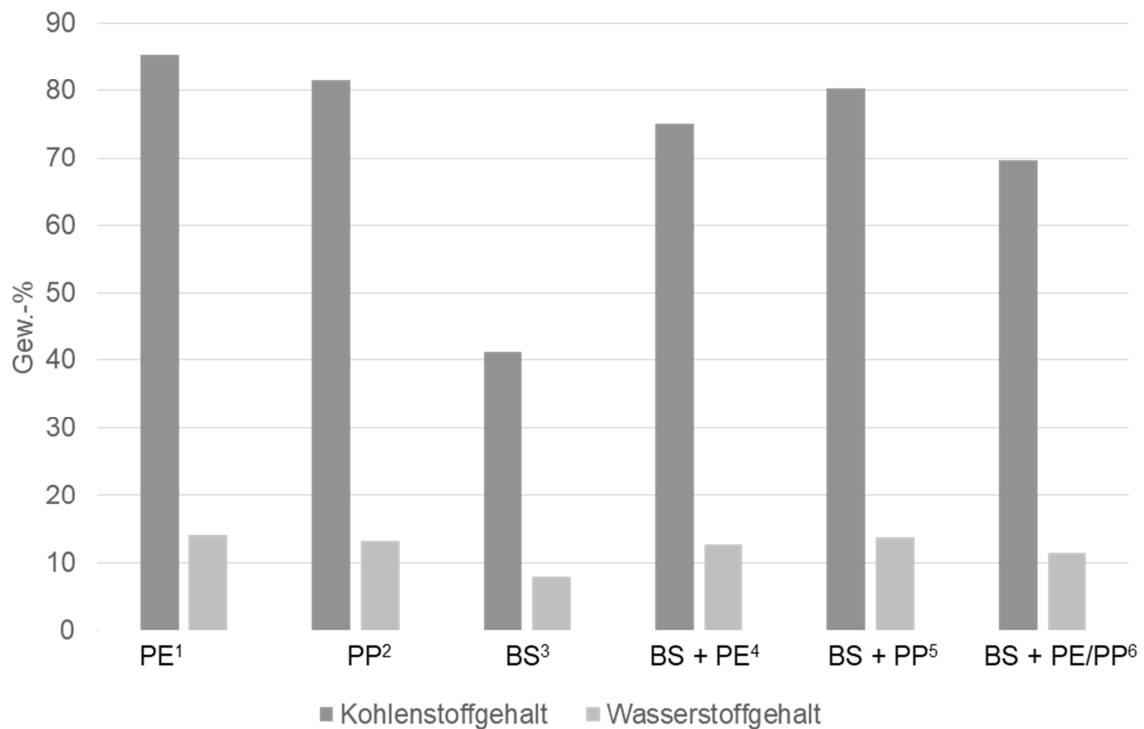


Abbildung 11: C,H-Elementaranalyse für die n-Butyltrichlorsilan Versuchsreihe: ¹PE Blank (EA (CH) found: [Gew.-%] C 85.38, H 14.11) ²PP Blank (EA (CH) found: [Gew.-%] C 81.5, H 13.27) ³n-Butyl Hybridkieselgel Blank (EA (CH) found: [Gew.-%] C 41.16, H 07.93) ⁴n-Butyl Hybridkieselgel + PE (EA (CH) found: [Gew.-%] C 75.04, H 12.74) ⁵n-Butyl Hybridkieselgel + PP (EA (CH) found: [Gew.-%] C 80.30, H 13.76) ⁶n-Butyl Hybridkieselgel + PE/PP (EA (CH) found: [Gew.-%] C 69.67, H 11.55)

Zusammenfassend beschreibt die publizierte Studie einen starken Anstieg der Partikelgröße durch Volumenzunahme, welche durch die Zugabe von Alkyltrichlorsilan-substituierten Silizium-Derivaten induziert wird. Die resultierenden Mikroplastik-Agglomerate (Teilchengröße nach der Agglomeration beträgt 2-3 cm) können leicht und effektiv aus den Wässern entfernt werden. Da Mikroplastik-Partikel unter jeder Art von Prozessbedingung (z. B. verschiedene pH-Werte, verschiedene Polymerarten und -konzentrationen) Agglomerationsprodukte bilden, hat diese Studie ein hohes Potenzial für die nachhaltige Entfernung von Mikroplastik aus (Ab-)Wässern.

3.5 Technologische Ansätze zur Verringerung der mikroplastischen Verschmutzung in Meerwasserentsalzungsanlagen und zur Meersalzgewinnung

Der Inhalt dieses Kapitels wurde veröffentlicht in: *Schuhen, K., Sturm, M.T., Herbolt, A.F.*: Technological Approaches for the Reduction of Microplastic Pollution in Seawater Desalination Plants and for Sea Salt Extraction IntechOpen (2018). DOI: 10.5772/intechopen.81180.

Erklärung zum Eigenanteil

Bei dieser Veröffentlichung fungierte ich als Co-Autor und nahm unterstützend an der Manuskripterstellung teil. Ich habe Recherchearbeiten für den Beitrag geleistet und bei der Zusammenstellung und Auswertung der analytischen Daten mitgewirkt. Als Erfinder des Mikroplastik-Separationsverfahrens habe ich als Inputgeber maßgeblich für den Erfolg dieser Arbeit mitgewirkt.

Frau Jun.-Prof. Dr. Katrin Schuhen war die wissenschaftliche Triebkraft und Ideengeberin. Sie fungierte als Korrespondenzautorin und war für die inhaltliche Ausgestaltung zuständig.

Zusammenfassung und Diskussion

Die Entsalzung von Meerwasser und die Gewinnung von Meersalz hängen stark von der Qualität des Meerwassers, der Prozessnutzung und den Kostenstrukturen ab, d. h. insbesondere Mikroplastik-Partikel stellen ein erhebliches Potenzial für die Blockierung der Mikrofiltrationsmembrane (Porengröße > 100 nm) in der Vorbehandlung und den sehr kostenintensiven Umkehrosrose(RO)-Membrane (Porengröße > 5 nm) dar. Durch Kristallaufbau von Inkrustierungen sowie Ablagerungen, welche ebenfalls durch die Mikroplastik-Partikel induziert werden können, resultieren Deckschichten. Diese blockieren die (RO)-Membrane, weshalb eine Wirkungseinschränkung erfolgt. Durch chemische Zusätze wie Antiscalante kann dies wirkungsvoll verhindert werden. Dies hat allerdings wirtschaftliche und umweltrelevante Nachteile [149].

Ein innovativer Ansatz zur Entfernung von Mikroplastik aus industriell genutztem Meerwasser wird kombiniert aus einer chemisch induzierten Agglomeration und einem neuen technologischen Implementierungsschritt. Die besondere Herausforderung bei der Entfernung der synthetischen Verunreinigungen ist nicht nur deren geringe Größe, sondern

auch dessen chemisch-inerten Eigenschaften gegenüber den meisten physikalischen und chemischen Zusätzen für die Ausflockung.

Nachdem das proof-of-concept für die Entfernung von Mikroplastik bereits im Labormaßstab für Süßwasserumgebungen variabler Belastungsmatrizes (Spiking von unterschiedlichen Wässern) erhalten werden konnte, wurde die Übertragbarkeit auf weitere Gewässer untersucht. Aufbauend auf den bisherigen Forschungserkenntnissen konnte dies erfolgreich transferiert werden.

Die innovative Add-On-Technologie zur Entfernung von Mikroplastik aus industriellen Meerwasser-Verwertungsanlagen verfolgt die erste Problemlösung hinsichtlich des Risikos der Verblockung aufgrund der immensen Mikroplastik-Partikelbelastung im Meer, unter anderem in industriellen Meerwasserentsalzungsanlagen auf Membranbasis (insbesondere RO-Anlagen). Aufgrund der signifikanten Verringerung der Mikroplastik-Belastung in der Vorbehandlungsstufe ergeben sich Abschwächungen für die nachgeschalteten RO-Membrane. Die Lebensdauer der RO-Membrane wird deutlich erhöht, chemische Zusätze (wie beispielsweise Antiscalante) können reduziert bzw. ersetzt und die Membrane dank der verbesserten Leistungen in einem kleineren Maßstab und kostengünstiger betrieben werden.

Durch den Einsatz neuer Add-On-Technologie in der Meersalzgewinnung wird der Eintrag von potenziell schädlichem Mikroplastik in Meersalz und damit auch die Kontamination von Lebensmitteln des Alltags reduziert. Basierend auf der zukünftig zunehmenden Kontamination der Ozeane mit Mikroplastik trägt diese Technologie zur nachhaltigen Nutzung von Meerwasser bei.

3.6 Vergleichende Studie zum Einfluss von linearen und verzweigten Alkyltrichlorsilanen auf die Entfernungseffizienz von Mikroplastik-Partikeln auf Polyethylen- und Polypropylen-Basis aus dem aquatischen Umfeld

Der Inhalt dieses Kapitels wurde eingereicht in: *Sturm, M.T., Herbot, A.F., Horn, H., Schuhen, K.*: Comparative study of the influence of linear and branched alkyltrichlorosilanes on the removal efficiency of polyethylene and polypropylene based microplastic particles from aquatic environment, *Environmental Science and Pollution Research* (2020), veröffentlicht am 09.01.2020, DOI: 10.1007/s11356-020-07712-9.

Erklärung zum Eigenanteil

Bei dieser Veröffentlichung fungierte ich als Zweitautor und übernahm die Manuskripterstellung für folgende Verbindungen: Methyltrichlorsilan, n-Butyltrichlorsilan, Isobutyltrichlorsilan, n-Octyltrichlorsilan und n-Dodecyltrichlorsilan. Michael Sturm hat zusätzlich eine Vielzahl an Verbindungen untersucht, um den sterischen und induktiven Effekt auf das Lokalisations- und Fixierungsverhalten zu bestätigen. Ich habe Recherchearbeiten für den Beitrag geleistet und bei der Zusammenstellung und Auswertung der analytischen Daten mitgewirkt. Die Untersuchungen bzgl. der Kinetik wurden von Michael Sturm bearbeitet.

Herr Prof. Dr. Harald Horn hat unterstützend Korrekturarbeiten geleistet. Er fungiert als Erstgutachter der Dissertation von M.Sc. Michael Sturm.

Frau Jun.-Prof. Dr. Katrin Schuhen war die wissenschaftliche Triebkraft und Ideengeberin. Sie fungierte als Korrespondenzautorin und war für die inhaltliche Ausgestaltung zuständig.

Zusammenfassung und Diskussion

Alkyltrichlorsilane zeigen aufgrund ihrer reaktiven Chlor-Substituenten im Kontakt mit Wasser starke hydrolysierende und kondensationsinduzierende Eigenschaften (vgl. Kapitel 3.4, Appendix A.4). Der Alkylrest hat einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Betrachtet man in diesem Zusammenhang das Einschlussverhalten verschiedener alkylsubstituierter Chlorsilane gegenüber in Wasser suspendierten Fremdpartikeln wie Mikroplastik, so ist auch ein Einfluss auf die Entfernungsraten zu erwarten.

In dieser Studie wurden Alkyltrichlorsilane mit unterschiedlichen linearen und verzweigten Alkylresten und einer Kettenlänge zwischen 1 und 18 Kohlenstoffatomen (C-) auf ihre Eignung zur Fixierung von Mikroplastik (PE, PP) in Agglomeraten untersucht. Die Entfernungseffizienz wurde gravimetrisch bestimmt. ²⁹Si-FK-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Thermogravimetrie (TGA) wurden zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der Agglomerate verwendet. Durch die Verwendung der optischen Kohärenztomografie (OCT) wurden die gebildeten Agglomerate sichtbar gemacht.

Für eine optimale Entfernung muss die Gelbildung in einem Zeitfenster erfolgen, dass es ermöglicht, eine große Menge von Polymerpartikeln in den Aggregaten zu lokalisieren und im Verlauf der Gelbildung durch die Vororganisation zu fixieren. Dies führt zu einem gut reproduzierbaren Prozess mit kleinen Standardabweichungen (s. Appendix A6).

Wenn die Gelbildung zu schnell erfolgt, ist nicht genügend Zeit für die Lokalisierung der Partikel vorhanden. Wenn die Gelbildung zu langsam ist, können die Partikel nicht fixiert werden. Beides führt zu einer schlechten Entfernungseffizienz und zu einer schlechten Reproduzierbarkeit. Die Unterschiede zwischen den Experimenten lassen sich durch die turbulenten Strömungsverhältnisse erklären. Dies geht einher mit der Beobachtung, dass im Laufe des Prozesses bereits gebildete Aggregate immer wieder in das Rührwerk hineingezogen und zerkleinert werden.

Mit n-Propyltrichlorsilan, n-Butyltrichlorsilan, Isobutyltrichlorsilan und Pentyltrichlorsilan (Isomeren) kann ein optimaler Reaktionsverlauf und die besten Ergebnisse für die Mikroplastik-Entfernung (PE, PP) beobachtet werden. Hierbei werden bei Mittelwerten von mehr als 95 % und geringen Schwankungen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Werte gleichbleibend gute Ergebnisse erzielt.

Bei Methyltrichlorsilan, n-Octyltrichlorsilan und n-Dodecyltrichlorsilan kann innerhalb von 5 bis 20 Sekunden nach Zugabe in Wasser eine sehr schnelle Gelbildung beobachtet werden. Das Gel liegt in Form von weißen Flocken vor, die fein verteilt im Wasser schwimmen. Aufgrund der schnellen Gelbildung kann nur eine geringe Menge Mikroplastik im gebildeten Gel lokalisiert und fixiert werden. Zwischen den Polymerpartikeln und den gebildeten Gelen besteht nur eine geringe Wechselwirkung.

Es konnte keine Aggregation der Polymerteilchen zu größeren Agglomeraten beobachtet werden. Dies führt zu schlechten Mikroplastikentfernungswerten, hohen Standardabweichungen und schlechter Reproduzierbarkeit. Aufgrund des kürzesten Alkylrückstands und der damit verbundenen geringeren Affinität zu den verwendeten

Polymerpartikeln weist Methyltrichlorsilan in dieser Reihe die niedrigsten Entfernungen mit $20,6 \pm 14,9$ % für PE und $7,7 \pm 7,6$ % für PP auf.

Ein ähnliches Reaktionsverhalten gegenüber den eingesetzten Polymeren zeigt sich bei n-Undecyltrichlorsilan, n-Decyltrichlorsilan, n-Hexadecyltrichlorsilan, n-Octadecyltrichlorsilan. In den Versuchen zu den genannten Ausgangsstoffen trübten sich die Alkyltrichlorsilantropfen nach 5 bis 15 Sekunden stark im Wasser ein und wechselwirkten nicht mehr mit den Polymerpartikeln, was eine Lokalisierung verhinderte. Auch hier werden nur geringe Polymermengen fixiert. Dies ist auf die Bildung einer Gelschicht an der Grenzfläche von Alkyltrichlorsilanen und Wasser zurückzuführen.

Bei Isopropyltrichlorsilan, n-Hexyltrichlorsilan, Thexyltrichlorsilan und t-Butyltrichlorsilan konnte eine zu langsame Aushärtung der Agglomerate beobachtet werden. Wenn Isopropyltrichlorsilan oder n-Hexyltrichlorsilan verwendet werden, können die Polymerteilchen lokalisiert, aber nicht fixiert werden. Die gebildeten Aggregate können im Durchfluss zerfallen, durch das Rührwerk zersplittern oder bei der Filtration über das Edelstahlsieb zerfallen. Dies deutet darauf hin, dass der Fixierungsprozess hier zu langsam ist. Dies führt wiederum zu einer schlechten Entfernungseffizienz und einer schlechten Reproduzierbarkeit. Abbildung 12 fasst die gemessenen Ergebnisse zusammen.

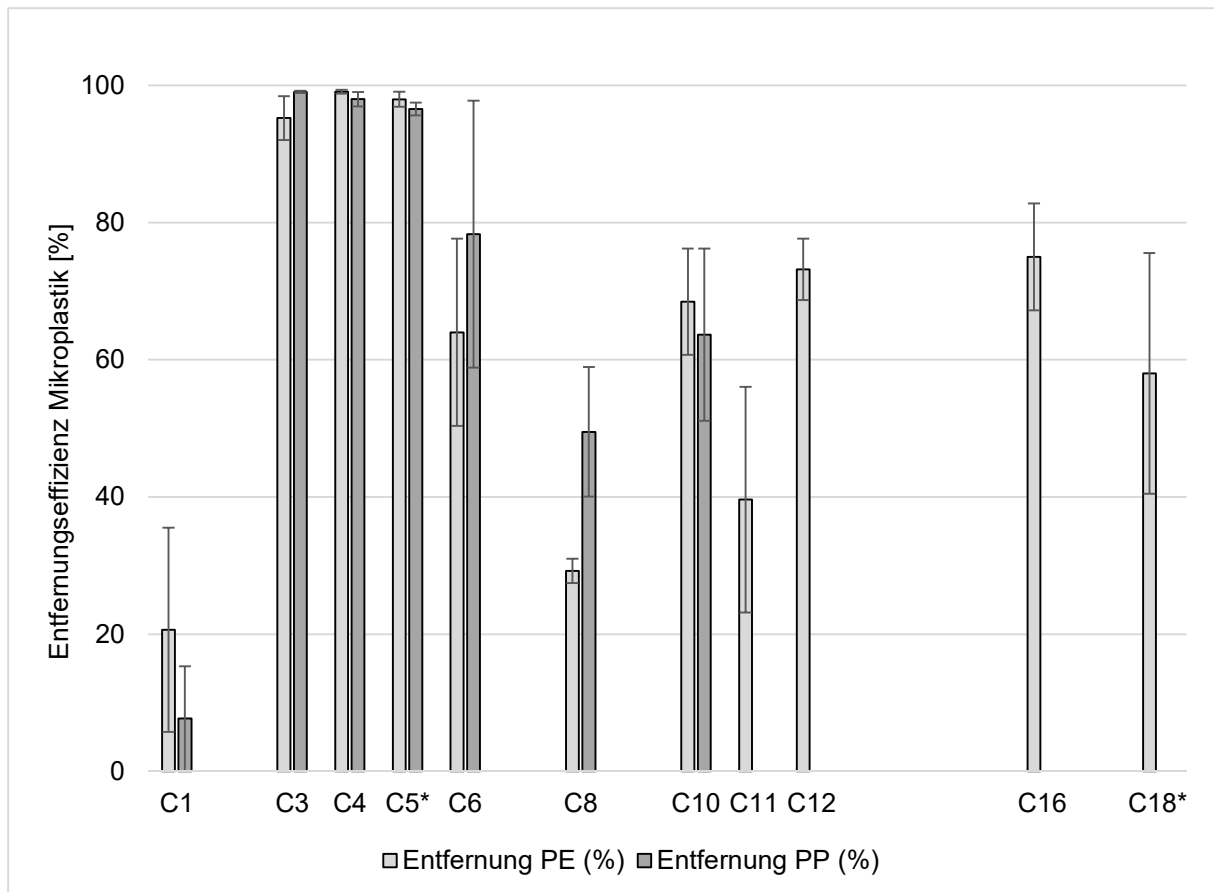


Abbildung 12: Entfernungseffizienz von PE und PP aus Wasser für die getesteten linearen alkylsubstituierten Trichlorsilane (300 µl/l) mit der jeweiligen Alkylgruppe. * C5- und C18-Alkyltrichlorsilan waren nur als Isomerengemische erhältlich.

Zwischen den verschiedenen Alkyltrichlorsilanen bestehen somit charakteristische Unterschiede hinsichtlich ihrer Eignung zur Lokalisierung und Fixierung von Polymerpartikeln und ihres Reaktionsverhaltens in Wasser. Dies ist auf den Einfluss des Alkylradikals auf die Reaktionskinetik im Sol-Gel-Prozess und auf sterische, sowie induktive Effekte zurückzuführen. Sowohl die Hydrolyse- als auch die Kondensationskinetik haben einen entscheidenden Einfluss. Präorganisierende Effekte der Alkylreste wirken sich auch auf das Reaktionsverhalten und die Lokalisierung der Mikroplastik-Partikel aus.

Besonders gut geeignet für die Polymerpartikelfixierung sind n-Propyltrichlorsilan, n-Butyltrichlorsilan, Isobutyltrichlorsilan und Pentyltrichlorsilan (Isomere), wobei n-Butyltrichlorsilane auch bei niedrigeren Alkyltrichlorsilankonzentrationen die besten Entfernungsleistungen erbringt.

Verzweigungen des Alkylradikals wirken sich verlangsamernd auf die Hydrolyse- und Kondensationskinetik aus. Dies ist besonders stark bei den stark verzweigten Thexyl- und t-Butylresten. Isopropyltrichlorsilan liefert aufgrund der langsameren Kondensation auch

schlechtere Ergebnisse hinsichtlich der Polymereliminierung als n-Propyltrichlorsilan. Bei n-Butyltrichlorsilan und Isobutyltrichlorsilan ist dieser Effekt auch bei der geringeren Konzentration von Alkyltrichlorsilan sichtbar.

Lange Alkylreste mit 8 oder mehr Kohlenstoffatomen und der kurzkettige Methylrest erwiesen sich als ungeeignet, da die Mikroplastik-Partikel hier nicht ausreichend lokalisiert wurden und somit zu deutlich geringeren Entfernungseffizienzen und starken Schwankungen im Prozess führen. Gründe hierfür sind die rasche Kondensation und die Zunahme von Substituenteneffekten.

Durch individuell eingesetzte Substituenten kann eine Steuerung des Kondensations- und Hydrolyseprozesses eine gezielte technologieunabhängige Elimination der Mikroplastik-Partikel erfolgen. Somit kann man variabel und flexibel auf unterschiedliche Belastungsmatrizes reagieren.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Nach der Erfassung des aktuellen Stands der Technik wurde deutlich, dass bereits Lösungen für die Mikroplastik-Elimination vorliegen. Diese Verfahren besitzen jedoch unterschiedliche Nachteile wie beispielsweise moderate bis hohe Anschaffungs- und Betriebskosten. Zudem sind zusätzliche bauliche Maßnahmen, welche mit erhöhtem Platzbedarf einhergehen, ein ebenfalls viel diskutiertes Thema. Kostengünstige Alternativen sind demnach weiterhin im Fokus vieler Anwender.

Auf Basis der Literatur wurde wissenschaftlich fundiert ein neues Konzept entwickelt, um Mikroplastik auf eine völlig neuartige Weise von Wässern zu separieren. Nach der erfolgreichen Entwicklung eines Agglomerationskonzeptes und -prozesses von Mikroplastik-Partikeln im aquatischen Medium konnte die Machbarkeit vom Laborversuch und die Übertragbarkeit in weitere Gewässer gezeigt werden [150–152]. Dabei beeinflussen besonders sterische und induktive Effekte den Kondensations- und Hydrolyseprozess [106]. Durch diese Erkenntnis kann der Transfer vom Labormaßstab in die Pilotierung gezielter und erfolgreicher geschehen.

Es gilt nun weitere Scale-Up Optimierungen durchzuführen, um den Realtransfer in den Abwasserbehandlungsbetrieb zu implementieren. In weiteren Schritten wird der technische Transfer zu einer kontinuierlichen Prozessführung erarbeitet. Des Weiteren wird eine analytische Methode zur Mikroplastik-Detektion mittels visualisierter Partikelzählung entwickelt, um einerseits umweltrelevante Spurenstoffbelastungen im Mikroplastik-Bereich zu bestätigen und andererseits ein Prozesssteuerungsmodul zu konstruieren, welches den Reaktionsverlauf ressourcenschonend und nachhaltig beeinflussen soll. Damit kann das Umweltproblem Mikroplastik durch eine alternative End-of-pipe Methode verfahrenstechnologisch effektiv und kostengünstig behoben werden.

5. Danksagung

Zu aller erst möchte ich mich rechtherzlich bei Jun.-Prof. Dr. Katrin Schuhen für ihre Unterstützung, Ideen und tatkräftigen Hilfestellungen bedanken. Ebenso für all den Zeitaufwand, den sie meinen Problemen widmete, welche ich mit der Aufgabenstellung zu bewältigen hatte, sowie für das Engagement und den Eifer wissenschaftliches Arbeiten weiterzuvermitteln.

Ich bedanke mich besonders bei Prof. Dr. Wolfgang Imhof für die Übernahme der Zweitgutachtertätigkeit.

Weiterhin, möchte ich mich bei Dr. Jan Schuricht und dem gesamten abcr Team bedanken für ihre Unterstützung die Aufgabenstellung praktisch und organisatorisch zu bewältigen. Zusätzlich danke ich auch dem abcr labs Team aus Forcareil\Spanien und abcr R&D Bremen für die erfolgreiche Durchführung der Forschungsaufenthalte.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Kollegen der AG Organische und Ökologische Chemie, den Hilfswissenschaftlern, Master- und Bacheloranden sowie Studenten bedanken, welche mich in der praktischen Durchführung meiner Dissertation ebenfalls immer tatkräftig unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt Michael Sturm für die fortwährende Unterstützung meiner Forschungsaktivitäten.

Ein weiterer Dank gilt meinen Freunden aus Landau. Speziell möchte ich Vincenzo, Niegistie und Samira danken, welche für viel Abwechslung und für eine einfach unvergessliche Zeit gesorgt haben. Ihr seid die Besten!

Ich möchte mich speziell bei meiner Familie, meinem Vater, meiner Mutter und meinen Schwestern bedanken, für ihre großzügige Unterstützung in jeglicher Hinsicht. Sie waren immer für mich da und halfen mir, Sorgen und Probleme, während des kompletten Studiums, sowie der Dissertationszeit zu bewältigen. Ohne euch wäre ich nie so weit gekommen!

Abschließend möchte ich mich ganz besonders bei Markus Frühauf bedanken für all seine Zeit die er für mich opferte, zum Lernen, zum Gedankenaustausch und gegenseitigen Beistehen in schweren Zeiten. Ruhe in Frieden mein Freund!

6. Literaturverzeichnis

- [1] Ogunola, O. S., Onada, O. A., Falaye, A. E., *Environmental science and pollution research international*, Mitigation measures to avert the impacts of plastics and microplastics in the marine environment (a review), in press. DOI: 10.1007/s11356-018-1499-z.
- [2] Hann, S., Sherrington, C., Jamieson, O., Hickman, M., Kershaw, P., Bapasola, A., Cole, G., Investigating options for reducing releases in the aquatic environment of microplastics emitted by (but not intentionally added in) products **2017**, <http://www.eumicroplastics.com/eumpwp/wp-content/uploads/investigating-options-economia-draft-report-v4-main-report-public.pdf>, accessed 04.11.2017.
- [3] Tagg, A. S., Labrenz, M., *Environmental science & technology*, Closing Microplastic Pathways Before They Open: A Model Approach **2018**, 52 (6), 3340–3341. DOI: 10.1021/acs.est.8b00961.
- [4] Galloway, T. S., Cole, M., Lewis, C., *Nature ecology & evolution*, Interactions of microplastic debris throughout the marine ecosystem **2017**, 1 (5), 116. DOI: 10.1038/s41559-017-0116.
- [5] Fries, E., Dekiff, J. H., Willmeyer, J., Nuelle, M.-T., Ebert, M., Remy, D., *Environmental science. Processes & impacts*, Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy **2013**, 15 (10), 1949–1956. DOI: 10.1039/c3em00214d.
- [6] Nuelle, M.-T., Dekiff, J. H., Remy, D., Fries, E., *Environmental pollution (Barking, Essex 1987)*, A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments **2014**, 184, 161–169. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.07.027.
- [7] Harrison, J. P., Ojeda, J. J., Romero-González, M. E., *Science of The Total Environment*, The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments **2012**, 416, 455–463. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.078.
- [8] Herbort, A. F., Sturm, M. T., Hiller, C., Schuhen, K., *GWF Abwasser/Wasser*, Ökologische Chemie von Mikroplastik – Ab wann werden Alltagshelfer zum Umweltproblem?

Nachhaltiger Gewässerschutz durch die Implementierung einer Partikelelimination in der Kläranlage **2017** (09/2017), 75–83.

- [9] Rudloff, M., Herbolt, A., Bimmler, P., Hiller, C., Poppelreiter, N., Schuhen, K., Quo vadis Spurenstoffelimination mittels Aktivkohlen Laborpraxis Teil 1-3. **2018**, <https://www.laborpraxis.vogel.de/kohle-am-limit-quo-vadis-spurenstoffelimination-mittels-aktivkohlen-a-720974/>, accessed 03.06.2019.
- [10] PlasticsEurope, Plastics – the Facts 2013, An analysis of European latest plastics production, demand and waste data, Brussels, Belgium: Association of Plastics Manufacturers **2013**, <https://www.plasticseurope.org/de/resources/publications/196-plastics-facts-2013>, accessed 14.06.2019.
- [11] PlasticsEurope, Plastics - the Facts **2016**, <https://www.plasticseurope.org/application/files/4315/1310/4805/plastic-the-fact-2016.pdf>, accessed 14.06.2019.
- [12] Andrady, A. L., *Marine Pollution Bulletin*, Microplastics in the marine environment **2011**, 62 (8), 1596–1605. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030.
- [13] Spektrum, Synthetische Kunststoffe, <http://www.spektrum.de/lexikon/chemie/kunststoffe/5152>, accessed 23.03.2018.
- [14] Domininghaus, H., Eyerer, P., Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, 6th ed., Springer, Berlin [u.a.] **2005**.
- [15] PlasticsEurope, Plastics- The Facts **2015**, https://www.plasticseurope.org/application/files/3715/1689/8308/2015plastics_the_facts_14122015.pdf, accessed 14.06.2019.
- [16] PlasticsEurope, Plastics - the Facts 2017 - An analysis of European plastics production, demand and waste data **2017**, http://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf, accessed 18.02.2018.
- [17] Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C., Barlaz, M., *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments **2009**, 364 (1526), 1985–1998. DOI: 10.1098/rstb.2008.0205.

- [18] Law, K. L., Thompson, R. C., *Science (New York, N.Y.)*, Oceans. Microplastics in the seas **2014**, *345* (6193), 144–145. DOI: 10.1126/science.1254065.
- [19] Picó, Y., Barceló, D., *ACS Omega*, Analysis and Prevention of Microplastics Pollution in Water: Current Perspectives and Future Directions **2019**, *4* (4), 6709–6719. DOI: 10.1021/acsomega.9b00222.
- [20] Bertling, R., Bertling, J., Haman, L., Kunststoffe in der Umwelt: Mikro- und Nanoplastik,
<https://www.umsicht.fraunhofer.de/content/dam/umsicht/de/dokumente/publikationen/2018/kunststoffe-id-umwelt-konsortialstudie-mikroplastik.pdf>, accessed 14.06.2019.
- [21] Essel, R., Engel, L., Carus, M., Ahrens, R. H., Quellen für Mikroplastik mit Relevanz für den Meeresschutz in Deutschland **2015**.
- [22] Sundt, P., Schulze, P.-E., Syversen, F., Sources of microplastics-pollution to the marine environment **2014**,
<http://www.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M321/M321.pdf>, accessed 06.12.2016.
- [23] Kerstin Magnusson & Fredrik Norén, IVL Swedish Environmental Research Institute, Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater treatment plant **2014**, <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:773505/FULLTEXT01.pdf>, accessed 14.06.2019.
- [24] Lassen, C., Hansen, S. F., Magnusson, K., Hartmann, N. B., Rehne Jensen, P., Nielsen, T. G., Brinch, A., Microplastics: Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark **2015**,
http://orbit.dtu.dk/files/118180844/Lassen_et_al._2015.pdf, accessed 14.06.2019.
- [25] Boucher, J., Friot, D., Primary microplastics in the oceans, in press. DOI: 10.2305/IUCN.CH.2017.01.en.
- [26] Browne, M. A., Crump, P., Niven, S. J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., Thompson, R., *Environmental Science & Technology*, Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks **2011**, *45* (21), 9175–9179. DOI: 10.1021/es201811s.

- [27] Sulaiman, S., Yamato, S., Kanaya, E., Kim, J.-J., Koga, Y., Takano, K., Kanaya, S., *Applied and environmental microbiology*, Isolation of a novel cutinase homolog with polyethylene terephthalate-degrading activity from leaf-branch compost by using a metagenomic approach **2012**, *78* (5), 1556–1562. DOI: 10.1128/AEM.06725-11.
- [28] Umweltbundesamt, Wie lange braucht der Müll im Meer um abgebaut zu werden? **2013**,
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/wie_lange_braucht_der_muell_um_abgebaut_zu_werden.pdf, accessed 06.12.2016.
- [29] Wright, S. L., Thompson, R. C., Galloway, T. S., *Environmental Pollution*, The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review **2013**, *178*, 483–492. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.02.031.
- [30] Köhler, A., Moos, N., Fritsch, J., Löder, M., Aufnahme und Wirkung von Mikroplastik in Muscheln **2014**,
https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/mikroplastik/expertenkolloquium_2014/doc/tagungsband_mikroplastik.pdf, accessed 14.06.2019.
- [31] Mintenig, S., Int-Veen, I., Löder, M., Gerdt, G., Mikroplastik in ausgewählten Kläranlagen des Oldenburgisch- Ostfriesischen Wasserverbandes (OOWV) in Niedersachsen **2014**, https://schlicktown.stadt-media.de/wp-content/uploads/Abschlussbericht_Mikroplastik_in_Klaeranlagen-3.pdf, accessed 14.06.2019.
- [32] Velzeboer, I., Kwadijk, C J A F, Koelmans, A. A., *Environmental science & technology*, Strong sorption of PCBs to nanoplastics, microplastics, carbon nanotubes, and fullerenes **2014**, *48* (9), 4869–4876. DOI: 10.1021/es405721v.
- [33] Cole, M., Lindeque, P., Fileman, E., Halsband, C., Goodhead, R., Moger, J., Galloway, T. S., *Environmental science & technology*, Microplastic ingestion by zooplankton **2013**, *47* (12), 6646–6655. DOI: 10.1021/es400663f.
- [34] Wegner, A., Besseling, E., Foekema, E. M., Kamermans, P., Koelmans, A. A., *Environmental toxicology and chemistry / SETAC*, Effects of nanopolystyrene on the feeding behavior of the blue mussel (*Mytilus edulis* L.) **2012**, *31* (11), 2490–2497. DOI: 10.1002/etc.1984.

- [35] Brennecke, D., Ferreira, E. C., Costa, T. M. M., Appel, D., da Gama, B. A. P., Lenz, M., *Marine Pollution Bulletin*, Ingested microplastics (100 µm) are translocated to organs of the tropical fiddler crab *Uca rapax* **2015**, *96* (1-2), 491–495. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.05.001.
- [36] van Cauwenberghe, L., Claessens, M., Vandegehuchte, M. B., Janssen, C. R., *Environmental pollution (Barking, Essex 1987)*, Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats **2015**, *199*, 10–17. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.01.008.
- [37] Graham, E. R., Thompson, J. T., *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, Deposit- and suspension-feeding sea cucumbers (Echinodermata) ingest plastic fragments **2009**, *368* (1), 22–29. DOI: 10.1016/j.jembe.2008.09.007.
- [38] Hall, N. M., Berry, K. L. E., Rintoul, L., Hoogenboom, M. O., *Marine Biology*, Microplastic ingestion by scleractinian corals **2015**, *162* (3), 725–732. DOI: 10.1007/s00227-015-2619-7.
- [39] Miranda, D. d. A., Carvalho-Souza, G. F. de, *Marine Pollution Bulletin*, Are we eating plastic-ingesting fish? **2016**, *103* (1-2), 109–114. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.12.035.
- [40] Ryan, P. G., *Marine Environmental Research*, The characteristics and distribution of plastic particles at the sea-surface off the southwestern Cape Province, South Africa **1988**, *25* (4), 249–273. DOI: 10.1016/0141-1136(88)90015-3.
- [41] Bravo Rebolledo, E. L., van Franeker, J. A., Jansen, O. E., Brasseur, S. M. J. M., *Marine Pollution Bulletin*, Plastic ingestion by harbour seals (*Phoca vitulina*) in The Netherlands **2013**, *67* (1-2), 200–202. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2012.11.035.
- [42] Lusher, A. L., Hernandez-Milian, G., O'Brien, J., Berrow, S., O'Connor, I., Officer, R., *Environmental pollution (Barking, Essex 1987)*, Microplastic and macroplastic ingestion by a deep diving, oceanic cetacean: the True's beaked whale *Mesoplodon mirus* **2015**, *199*, 185–191. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.01.023.
- [43] Neves, D., Sobral, P., Ferreira, J. L., Pereira, T., *Marine Pollution Bulletin*, Ingestion of microplastics by commercial fish off the Portuguese coast **2015**, *101* (1), 119–126. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.11.008.

- [44] Marine Anthropogenic Litter (Eds: Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M.), Springer International Publishing, Cham **2015**. DOI: 10.1007/978-3-319-16510-3.
- [45] Avio, C. G., Gorbi, S., Regoli, F., *Marine Environmental Research*, Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat, in press. DOI: 10.1016/j.marenvres.2016.05.012.
- [46] Zettler, E. R., Mincer, T. J., Amaral-Zettler, L. A., *Environmental science & technology*, Life in the "plastisphere": microbial communities on plastic marine debris **2013**, *47* (13), 7137–7146. DOI: 10.1021/es401288x.
- [47] Harrison, J. P., Schratzberger, M., Sapp, M., Osborn, A. M., *BMC microbiology*, Rapid bacterial colonization of low-density polyethylene microplastics in coastal sediment microcosms **2014**, *14*, 232. DOI: 10.1186/s12866-014-0232-4.
- [48] Setälä, O., Norkko, J., Lehtiniemi, M., *Marine Pollution Bulletin*, Feeding type affects microplastic ingestion in a coastal invertebrate community **2016**, *102* (1), 95–101. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.11.053.
- [49] Wesch, C., Bredimus, K., Paulus, M., Klein, R., *Environmental pollution (Barking, Essex 1987)*, Towards the suitable monitoring of ingestion of microplastics by marine biota: A review **2016**, *218*, 1200–1208. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.08.076.
- [50] Miklos, D., Obermaier, N., Jekel, M., Mikroplastik: Entwicklung eines Umweltbewertungskonzepts: *Erste Überlegungen zur Relevanz von synthetischen Polymeren in der Umwelt*, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau **2016**.
- [51] Bakir, A., Rowland, S. J., Thompson, R. C., *Environmental pollution (Barking, Essex 1987)*, Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions **2014**, *185*, 16–23. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.10.007.
- [52] Rochman, C. M., *Environmental science & technology*, Plastics and priority pollutants: a multiple stressor in aquatic habitats **2013**, *47* (6), 2439–2440. DOI: 10.1021/es400748b.
- [53] Rochman, C. M., in *Marine Anthropogenic Litter* (Eds: M. Bergmann, L. Gutow, M. Klages), Springer International Publishing, Cham **2015**. DOI: 10.1007/978-3-319-16510-3_5.

- [54] Lee, H., Shim, W. J., Kwon, J.-H., *The Science of the total environment*, Sorption capacity of plastic debris for hydrophobic organic chemicals **2014**, 470-471, 1545–1552. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.08.023.
- [55] Koelmans, A. A., Besseling, E., Foekema, E. M., *Environmental pollution (Barking, Essex 1987)*, Leaching of plastic additives to marine organisms **2014**, 187, 49–54. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.12.013.
- [56] Suhrhoff, T. J., Scholz-Bottcher, B. M., *Marine Pollution Bulletin*, Qualitative impact of salinity, UV radiation and turbulence on leaching of organic plastic additives from four common plastics - A lab experiment **2016**, 102 (1), 84–94. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.11.054.
- [57] Lithner, D., Larsson, A., Dave, G., *The Science of the total environment*, Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition **2011**, 409 (18), 3309–3324. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.04.038.
- [58] Browne, M. A., Niven, S. J., Galloway, T. S., Rowland, S. J., Thompson, R. C., *Current biology CB*, Microplastic moves pollutants and additives to worms, reducing functions linked to health and biodiversity **2013**, 23 (23), 2388–2392. DOI: 10.1016/j.cub.2013.10.012.
- [59] Herbort, A. F., Sturm, M. T., Hiller, C., Schuhen, K., *GIT Labor-Fachzeitschrift*, Nano- und Mikroplastik – Braucht es eine komplizierte Einzelstoffdetektion bei der Gewässeranalytik? Umdenken mit dem Wasser 3.0 – PEI?! **2017** (02), 32-35.
- [60] van Cauwenberghe, L., Devriese, L., Galgani, F., Robbins, J., Janssen, C. R., *Marine Environmental Research*, Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects **2015**, 111, 5–17. DOI: 10.1016/j.marenvres.2015.06.007.
- [61] Masura, J., Baker, J., Foster, G., Arthur, C., Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48. **2015**.
- [62] Imhof, H. K., Schmid, J., Niessner, R., Ivleva, N. P., Laforsch, C., *Limnology and Oceanography: Methods*, A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments **2012**, 10 (7), 524–537. DOI: 10.4319/lom.2012.10.524.

- [63] Cole, M., Webb, H., Lindeque, P. K., Fileman, E. S., Halsband, C., Galloway, T. S., *Scientific Reports*, Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms, in press. DOI: 10.1038/srep04528.
- [64] Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G., *Science*, Lost at Sea: Where Is All the Plastic? **2004**, *304* (5672), 838. DOI: 10.1126/science.1094559.
- [65] Dekiff, J. H., Remy, D., Klasmeier, J., Fries, E., *Environmental Pollution*, Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney **2014**, *186*, 248–256. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.11.019.
- [66] Claessens, M., van Cauwenberghe, L., Vandegehuchte, M. B., Janssen, C. R., *Marine Pollution Bulletin*, New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms **2013**, *70* (1-2), 227–233. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.03.009.
- [67] Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C., Thiel, M., *Environmental science & technology*, Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification **2012**, *46* (6), 3060–3075. DOI: 10.1021/es2031505.
- [68] Song, Y. K., Hong, S. H., Jang, M., Han, G. M., Rani, M., Lee, J., Shim, W. J., *Marine Pollution Bulletin*, A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples **2015**, *93* (1-2), 202–209. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.01.015.
- [69] Löder, M. G. J., Kuczera, M., Mintenig, S., Lorenz, C., Gerdt, G., *Environmental Chemistry*, Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples **2015**, *12* (5), 563. DOI: 10.1071/EN14205.
- [70] Ivleva, N. P., Wiesheu, A. C., Niessner, R., *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, Microplastic in Aquatic Ecosystems, in press. DOI: 10.1002/anie.201606957.
- [71] Eriksen, M., Mason, S., Wilson, S., Box, C., Zellers, A., Edwards, W., Farley, H., Amato, S., *Marine Pollution Bulletin*, Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes **2013**, *77* (1-2), 177–182. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.10.007.

- [72] Majewsky, M., Bitter, H., Eiche, E., Horn, H., *The Science of the total environment*, Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC) **2016**, 568, 507–511. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.017.
- [73] Drexler, W., Fujimoto, J. G., *Optical coherence tomography: Technology and applications*, 2nd ed., Springer, Cham **2015**.
- [74] Merola, F., Bianco, V., Memmolo, P., Miccio, L., Mandracchia, B., Ferraro, P., Paturzo, M., in *Speckle 2018: VII International Conference on Speckle Metrology* (Eds: M. Jóźwik, L. R. Jaroszewicz, M. Kujawińska), SPIE **09.09.2018 - 12.09.2018**.
- [75] Barroso Pena, A., Kemper, B., Ketelhut, S., Graß, S., Reiber, J., Schnekenburger, J., in *Imaging, Manipulation, and Analysis of Biomolecules, Cells, and Tissues XVII* (Eds: D. L. Farkas, J. F. Leary, A. Tarnok), SPIE **02.02.2019 - 07.02.2019**.
- [76] Europäische Kommission - Pressemitteilung, Was ist ein „Nanomaterial“? Europäische Kommission legt erstmals gemeinsame Definition vor **2017**, http://europa.eu/rapid/press-release_IP-11-1202_de.htm?locale=en, accessed 30.01.2017.
- [77] Melnyk, A., Namieśnik, J., Wolska, L., *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Theory and recent applications of coacervate-based extraction techniques **2015**, 71, 282–292. DOI: 10.1016/j.trac.2015.03.013.
- [78] Lambert, S., Wagner, M., *Chemosphere*, Characterisation of nanoplastics during the degradation of polystyrene **2016**, 145, 265–268. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.078.
- [79] Kools, S. A., Bauerlein, P., Siegers, W., Cornelissen, E., De Voogt, P., Detection and analysis of plastics in the watercycle. In abstract book 24th annual meeting SETAC 2014. **2014**.
- [80] Klotz, M., Partikelzählsysteme für Flüssigkeiten **2018**, <http://www.faklotz.de/partikelzaehler/fluessigkeiten/produkte-partikelzaehler-fluessigkeiten/14-partikelzaehler-fuer-fluessigkeiten-tcc.php>, accessed 23.03.2018.
- [81] Kroon, F., Motti, C., Talbot, S., Sobral, P., Puotinen, M., *Environmental pollution (Barking, Essex 1987)*, A workflow for improving estimates of microplastic contamination

in marine waters: A case study from North-Western Australia **2018**, 238, 26–38. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.03.010.

- [82] Shim, W. J., Hong, S. H., Eo, S. E., *Anal. Methods*, Identification methods in microplastic analysis, in press. DOI: 10.1039/C6AY02558G.
- [83] Sturm, M. T., Wilde, A., Kluczka, S., Schuhen, K., *Analytik-News – Das Online-Labormagazin*, Detektion von Mikroplastik im (Ab-)Wasser – Die Suche nach der Nadel im Heuhaufen? **2018** (6), 1–6.
- [84] Erni-Cassola, G., Gibson, M. I., Thompson, R. C., Christie-Oleza, J. A., *Environmental science & technology*, Lost, but Found with Nile Red: A Novel Method for Detecting and Quantifying Small Microplastics (1 mm to 20 µm) in Environmental Samples **2017**, 51 (23), 13641–13648. DOI: 10.1021/acs.est.7b04512.
- [85] Jee, A.-Y., Park, S., Kwon, H., Lee, M., *Chemical Physics Letters*, Excited state dynamics of Nile Red in polymers **2009**, 477 (1-3), 112–115. DOI: 10.1016/j.cplett.2009.06.088.
- [86] Maes, T., Jessop, R., Wellner, N., Haupt, K., Mayes, A. G., *Scientific Reports*, A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red **2017**, 7, 44501. DOI: 10.1038/srep44501.
- [87] Sturm, M. T., Kluczka, S., Wilde, A., Schuhen, K., Determination of particles produced during boiling in different plastic and glass kettles via comparative dynamic image analysis using FlowCam® **2019**, 1–7.
- [88] Polyethylen,
<https://www.kunststoffe.de/themen/basics/standardthermoplaste/polyethylen-pe/artikel/polyethylen-pe-644757>, accessed 04.06.2019.
- [89] Polypropylen,
<https://www.kunststoffe.de/themen/basics/standardthermoplaste/polypropylen-pp/artikel/polypropylen-pp-644901>, accessed 04.06.2019.
- [90] Knoblauch, D., Stein, U. Dr., BMBF-Fördermaßnahme „Plastik in der Umwelt – Quellen, Senken, Lösungsansätze“ **2017**,
https://www.fona.de/mediathek/pdf/2017_Plastik-in-der-Umwelt_Verbundprojekte_Umweltforum.pdf, accessed 12.01.2018.

- [91] Dümichen, E., Barthel, A.-K., Braun, U., Bannick, C. G., Brand, K., Jekel, M., Senz, R., *Water Research*, Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method **2015**, *85*, 451–457. DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.002.
- [92] Dümichen, E., Eisentraut, P., Bannick, C. G., Barthel, A.-K., Senz, R., Braun, U., *Chemosphere*, Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method **2017**, *174*, 572–584. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.010.
- [93] Paul, A., Wander, L., Becker, R., Goedecke, C., Braun, U., *Environmental Science and Pollution Research*, High-throughput NIR spectroscopic (NIRS) detection of microplastics in soil **2019**, *26 (8)*, 7364–7374. DOI: 10.1007/s11356-018-2180-2.
- [94] Corradini, F., Bartholomeus, H., Huerta Lwanga, E., Gertsen, H., Geissen, V., *The Science of the total environment*, Predicting soil microplastic concentration using vis-NIR spectroscopy **2019**, *650 (Pt 1)*, 922–932. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.101.
- [95] Schmidt, L. K., Bochow, M., Imhof, H. K., Oswald, S. E., *Environmental pollution (Barking, Essex 1987)*, Multi-temporal surveys for microplastic particles enabled by a novel and fast application of SWIR imaging spectroscopy - Study of an urban watercourse traversing the city of Berlin, Germany **2018**, *239*, 579–589. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.03.097.
- [96] Karlsson, T., Grahn, H., van Bavel, B., Geladi, P., *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, Hyperspectral imaging and data analysis for detecting and determining plastic contamination in seawater filtrates **2016**, *24 (2)*, 141. DOI: 10.1255/jnirs.1212.
- [97] Zhang, Y., Wang, X., Shan, J., Zhao, J., Zhang, W., Liu, L., Wu, F., *Environmental science & technology*, Hyperspectral Imaging Based Method for Rapid Detection of Microplastics in the Intestinal Tracts of Fish **2019**, *53 (9)*, 5151–5158. DOI: 10.1021/acs.est.8b07321.
- [98] Shan, J., Zhao, J., Zhang, Y., Liu, L., Wu, F., Wang, X., *Analytica Chimica Acta*, Simple and rapid detection of microplastics in seawater using hyperspectral imaging technology **2019**, *1050*, 161–168. DOI: 10.1016/j.aca.2018.11.008.
- [99] Bergmann, M., Wirzberger, V., Krumpfen, T., Lorenz, C., Primpke, S., Tekman, M. B., Gerds, G., *Environmental science & technology*, High Quantities of Microplastic in Arctic

Deep-Sea Sediments from the HAUSGARTEN Observatory **2017**, *51 (19)*, 11000–11010.
DOI: 10.1021/acs.est.7b03331.

- [100] Kniggendorf, A.-K., Wetzel, C., Roth, B., *Sensors (Basel, Switzerland)*, Microplastics Detection in Streaming Tap Water with Raman Spectroscopy, in press. DOI: 10.3390/s19081839.
- [101] Araujo, C. F., Nolasco, M. M., Ribeiro, A. M. P., Ribeiro-Claro, P. J. A., *Water Research*, Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects **2018**, *142*, 426–440. DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.060.
- [102] Zada, L., Leslie, H. A., Vethaak, A. D., Tinnevelt, G. H., Jansen, J. J., Boer, J. F. de, Ariese, F., *Journal of Raman Spectroscopy*, Fast microplastics identification with stimulated Raman scattering microscopy **2018**, *49 (7)*, 1136–1144. DOI: 10.1002/jrs.5367.
- [103] Meyns, M., Finckh, S., Gerdts, G., nano-FTIR - from defined to environmental (nano)plastic samples, MICRO 2018, Book of Abstracts, Lanzarote **2018**.
- [104] Huppertsberg, S., Knepper, T. P., *Analytical and bioanalytical chemistry*, Instrumental analysis of microplastics-benefits and challenges **2018**, *410 (25)*, 6343–6352. DOI: 10.1007/s00216-018-1210-8.
- [105] Deußing, G., Mikroplastik in marinen Proben wirksam untersuchen **2015**, <https://www.laborpraxis.vogel.de/mikroplastik-in-marinen-proben-wirksam-untersuchen-a-475528/>, accessed 03.06.2019.
- [106] Sturm, M., Herbort, A. F., Horn, H., Schuhen, K., *Environmental Science and Pollution Research*, Comparative study of the influence of linear and branched alkyltrichlorosilanes on the removal efficiency of polyethylene and polypropylene based microplastic particles from aquatic environment **2019**, eingereicht am 26.04.2019.
- [107] Lambert, A., Welsch, H., Kollete, M., *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, Partikelentfernung in der Trinkwasseraufbereitung **2010**, *22 (6)*, 679–685. DOI: 10.1007/s12302-010-0162-1.
- [108] Lares, M., Ncibi, M. C., Sillanpää, M., Sillanpää, M., *Water Research*, Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated

sludge process and advanced MBR technology **2018**, *133*, 236–246. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.049.

- [109] Michielssen, M. R., Michielssen, E. R., Ni, J., Duhaime, M. B., *Environmental Science: Water Research & Technology*, Fate of microplastics and other small anthropogenic litter (SAL) in wastewater treatment plants depends on unit processes employed **2016**, *2* (6), 1064–1073. DOI: 10.1039/c6ew00207b.
- [110] Talvitie, J., Mikola, A., Koistinen, A., Setälä, O., *Water Research*, Solutions to microplastic pollution - Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies **2017**, *123*, 401–407. DOI: 10.1016/j.watres.2017.07.005.
- [111] Talvitie, J., Mikola, A., Setälä, O., Heinonen, M., Koistinen, A., *Water Research*, How well is microlitter purified from wastewater? - A detailed study on the stepwise removal of microlitter in a tertiary level wastewater treatment plant **2017**, *109*, 164–172. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.046.
- [112] Eerkes-Medrano, D., Leslie, H. A., Quinn, B., *Current Opinion in Environmental Science & Health*, Microplastics in drinking water: A review and assessment **2019**, *7*, 69–75. DOI: 10.1016/j.coesh.2018.12.001.
- [113] Perren, W., Wojtasik, A., Cai, Q., *ACS Omega*, Removal of Microbeads from Wastewater Using Electrocoagulation **2018**, *3* (3), 3357–3364. DOI: 10.1021/acsomega.7b02037.
- [114] Mintenig, S. M., Int-Veen, I., Loder, M. G. J., Primpke, S., Gerdt, G., *Water Research*, Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging, in press. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.015.
- [115] Durán, F. E., Araújo, D. M. de, do Nascimento Brito, C., Santos, E. V., Ganiyu, S. O., Martínez-Huitle, C. A., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Electrochemical technology for the treatment of real washing machine effluent at pre-pilot plant scale by using active and non-active anodes **2018**, *818*, 216–222. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.04.029.
- [116] Ma, B., Xue, W., Hu, C., Liu, H., Qu, J., Li, L., *Chemical Engineering Journal*, Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment **2019**, *359*, 159–167. DOI: 10.1016/j.cej.2018.11.155.

- [117] Ziajahromi, S., Neale, P. A., Leusch, F. D. L., *Water science and technology a journal of the International Association on Water Pollution Research*, Wastewater treatment plant effluent as a source of microplastics: review of the fate, chemical interactions and potential risks to aquatic organisms **2016**, *74 (10)*, 2253–2269. DOI: 10.2166/wst.2016.414.
- [118] Carr, S. A., Liu, J., Tesoro, A. G., *Water Research*, Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants **2016**, *91*, 174–182. DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.002.
- [119] Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., Quinn, B., *Environmental science & technology*, Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment **2016**, *50 (11)*, 5800–5808. DOI: 10.1021/acs.est.5b05416.
- [120] Heinonen, M., Talvitie, J., Preliminary study on synthetic microfibers and particles at a municipal waste water treatment plant, Baltic Marine Environment Protection Commission, Helsinki **2014**, <http://www.helcom.fi/Lists/Publications/Microplastics%20at%20a%20municipal%20waste%20water%20treatment%20plant.pdf>, accessed 14.06.2019.
- [121] Estahbanati, S., Fahrenfeld, N. L., *Chemosphere*, Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water **2016**, *162*, 277–284. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.083.
- [122] Rochman, C. M., Kross, S. M., Armstrong, J. B., Bogan, M. T., Darling, E. S., Green, S. J., Smyth, A. R., Veríssimo, D., *Environmental science & technology*, Scientific Evidence Supports a Ban on Microbeads **2015**, *49 (18)*, 10759–10761. DOI: 10.1021/acs.est.5b03909.
- [123] Abegglen, C., Siegrist, H., Bundesamt für Umwelt BAFU, Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser, <https://www.bafu.admin.ch/dam/bafu/de/dokumente/wasser/uw-umwelt-wissen/mikroverunreinigungenauskommunalemabwasser.pdf.download.pdf/mikroverunreinigungenauskommunalemabwasser.pdf>, accessed 14.06.2019.
- [124] Eggen, R. I. L., Hollender, J., Joss, A., Schärer, M., Stamm, C., *Environmental science & technology*, Reducing the discharge of micropollutants in the aquatic environment: the benefits of upgrading wastewater treatment plants **2014**, *48 (14)*, 7683–7689. DOI: 10.1021/es500907n.

- [125] GESAMP, Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: A global assessment, http://ec.europa.eu/environment/marine/good-environmental-status/descriptor-10/pdf/GESAMP_microplastics%20full%20study.pdf, accessed 14.06.2019.
- [126] Leslie, H. A., van Velzen, M. J. M., Vethaak, A. D., Microplastic survey of the Dutch environment **2013**.
- [127] Kanakiya, S., Adam, L., Esteban, L., Rowe, M. C., Shane, P., *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, Dissolution and secondary mineral precipitation in basalts due to reactions with carbonic acid **2017**, *122* (6), 4312–4327. DOI: 10.1002/2017JB014019.
- [128] Yuan, W., Yuan, P., Liu, D., Yu, W., Deng, L., Chen, F., *Microporous and Mesoporous Materials*, Novel hierarchically porous nanocomposites of diatomite-based ceramic monoliths coated with silicalite-1 nanoparticles for benzene adsorption **2015**, *206*, 184–193. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.12.004.
- [129] Song, J., Wang, H., Li, Z., Long, Y., Liu, Z., Wang, H., Li, X., Fang, M., Li, B., Wu, H., *Chemical Engineering Journal*, Large-scale blow spinning of carbon microfiber sponge as efficient and recyclable oil sorbent **2018**, *343*, 638–644. DOI: 10.1016/j.cej.2018.02.097.
- [130] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., *Nature*, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism **1992**, *359* (6397), 710–712. DOI: 10.1038/359710a0.
- [131] Schuhen, K., *Nachrichten aus der Chemie*, Funktionalisierte, strukturierte Materialien für sauberes Wasser **2014**, *62* (7-8), 759–762. DOI: 10.1002/nadc.201490254.
- [132] Zhao, X.S., Lu, G.Q., *Microporous and Mesoporous Materials*, Aluminophosphate-based mesoporous molecular sieves, 185–194. DOI: 10.1016/S1387-1811(01)00183-4.
- [133] Moreau, J. J. E., Pichon, B. P., Man, M. W. C., Bied, C., Pritzkow, H., Bantignies, J.-L., Dieudonné, P., Sauvajol, J.-L., *Angewandte Chemie International Edition*, A Better Understanding of the Self-Structuration of Bridged Silsesquioxanes **2004**, *43* (2), 203–206. DOI: 10.1002/anie.200352485.
- [134] Brinker, C. J., *Journal of Non-Crystalline Solids*, Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure **1988**, *100* (1-3), 31–50. DOI: 10.1016/0022-3093(88)90005-1.

- [135] Schuhen, K., Hybridkieselsäurematerial, insbesondere zur Fixierung anthropogener Verunreinigungen aus einem aquatischen Umfeld *WO2016166219 (A1)*, **2016**.
- [136] Peters, M., Sol-Gel-Werkstoffe,
<https://www.isc.fraunhofer.de/de/arbeitsgebiete/materialien/sol-gel-werkstoffe.html>,
 accessed 03.06.2019.
- [137] Bögershausen, A., Sol-Gel-Synthese und Poreneigenschaften von anorganisch organischen Hybridgelen für die kontrollierte Wirkstofffreisetzung, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster **2004**.
- [138] Aughenbaugh, W., Radin, S., Ducheyne, P., *Journal of Biomedical Materials Research*, Silica sol-gel for the controlled release of antibiotics. II. The effect of synthesis parameters on their in vitro release kinetics of vancomycin **2001**, *57* (3), 321–326. DOI: 10.1002/1097-4636(20011205)57:3<321:AID-JBM1174>3.0.CO;2-S.
- [139] Beste, D., Sol-Gel-Technik fordert zu neuen Anwendungen heraus,
<https://www.springerprofessional.de/werkstofftechnik/nanotechnologie/sol-gel-technik-fordert-zu-neuen-anwendungen-heraus/6594320>, accessed 03.06.2019.
- [140] Levy, D., Zayat, M., *The Sol-Gel Handbook*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany **2015**.
- [141] Overview of the Effects of Residual Flocculants on Aquatic Receiving Environments,
<http://www.aucklandcity.govt.nz/council/documents/technicalpublications/TP226%20Overview%20of%20the%20effects%20of%20residual%20flocculants%20on%20aquatic%20receiving%20environments.pdf>, accessed 03.06.2019.
- [142] Tu, Y., Peng, F., Adawy, A., Men, Y., Abdelmohsen, L., Wilson, D. A., *Chemical Reviews*, Mimicking the Cell: Bio-Inspired Functions of Supramolecular Assemblies, in press. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00344.
- [143] Förtsch, G., Meinholz, H., *Handbuch betrieblicher Gewässerschutz*, Springer Spektrum, Wiesbaden **2014**.
- [144] Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Gutachterlichen Untersuchung / Recherche zu den technischen Möglichkeiten einer PCB-Elimination von Grubenwässern ("PCB-Gutachten") **2016**.

- [145] Schuhen, K., *GIT Labor-Fachzeitschrift*, Anthropogenic Stressors in the Environment **2015**, 9-10 (19), 22–23.
- [146] Herbort, A. F., Schuhen, K., *Environmental Science and Pollution Research*, A concept for the removal of microplastics from the marine environment with innovative host-guest relationships **2016** (24(12)), 1–5. DOI: 10.1007/s11356-016-7216-x.
- [147] Herbort, A. F., Sturm, M. T., Fiedler, S., Abkai, G., Schuhen, K., *Journal of Polymers and the Environment*, Alkoxy-silyl Induced Agglomeration: A New Approach for the Sustainable Removal of Microplastic from Aquatic Systems **2018**, 62 (8), 1–13. DOI: 10.1007/s10924-018-1287-3.
- [148] Brook, M. A., *Organosilicon chemistry: Synthetic applications in organic, organometallic, materials, and polymer chemistry*, J. Wiley, New York **1999**.
- [149] Schuhen, K., Bimmler, P., *WWT*, Antiscalante in der Abwasserbehandlung **2016** (9-16), 37–40.
- [150] Herbort, A. F., Schuhen, K., Verwendung von neuen Silizium-basierten Verbindungen zur Entfernung von Mikroplastik-Partikeln aus Wasser und/oder einem Gewässer, **2018**.
- [151] Herbort, A. F., Schuhen, K., Mikroplastik in kommunalen Kläranlagen nachhaltig entfernen **23.06.17**, <http://www.laborpraxis.vogel.de/mikroplastik-in-kommunalen-kläranlagen-nachhaltig-entfernen-a-617719>, accessed 27.09.18.
- [152] Schuhen, K., Sturm, M. T., Herbort, A. F., in *Plastics in the Environment* (Ed: A. Gomiero), IntechOpen **2019**. DOI: 10.5772/intechopen.81180.

7. Appendix

Die Fachbeiträge **A.1-A.6** repräsentieren die aktuellsten Versionen, welche zum jeweiligen Fachjournal übermittelt wurden.

A.1: Herbort, A.F., Schuhen, K.: A concept for the removal of microplastics from the marine environment with innovative host-guest relationships, Environmental Science and Pollution Research (2017) S. 11061-11065, veröffentlicht am 16.07.2016, doi:10.1007/s11356-016-7216-x.

A.2: Herbort, A.F., Sturm, M.T., Hiller, C., Schuhen, K.: Ökologische Chemie von Nano-und Mikroplastik – Ab wann werden Alltagshelfer zum Umweltproblem?, GWF Wasser + Abwasser (2017), veröffentlicht im September 2017.

A.3: Herbort, A.F., Sturm, M.T., Fiedler, S., Abkai, G., Schuhen, K.: Alkoxy-silyl Induced Agglomeration: A new Approach for the Sustainable Removal of Microplastic from Aquatic Systems, Polymer and Environment (2018), veröffentlicht am 25.08.2018, doi: 10.1007/s10924-018-1287-3

A.4: Herbort, A.F., Sturm, M.T., Hiller, C., Schuhen, K.: 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 (2018), veröffentlicht am 19.04.2018, DOI: 10.1007/s11356-018-1981-7.

A.5: Schuhen, K., Sturm, M.T., Herbort, A.F.: Technological Approaches for the Reduction of Microplastic Pollution in Seawater Desalination Plants and for Sea Salt Extraction IntechOpen (2018), veröffentlicht am 05.11.2018, doi: 10.5772/intechopen.81180.

A.6: Sturm, M.T., Herbort, A.F., Horn, H., Schuhen, K.: Comparative study of the influence of linear and branched alkyltrichlorosilanes on the removal efficiency of polyethylene and polypropylene based microplastic particles from aquatic environment, Environmental Science and Pollution Research (2020), veröffentlicht am 09.01.2020, DOI: 10.1007/s11356-020-07712-9.

A.7: Curriculum vitae

Appendix A.1

Herbort, A.F., Schuhen, K.: A concept for the removal of microplastics from the marine environment with innovative host-guest relationships, *Environmental Science and Pollution Research* (2017) S. 11061-11065. veröffentlicht am 16.07.2016, DOI:10.1007/s11356-016-7216-x.

A concept for the removal of microplastics from the marine environment with innovative host-guest relationships

Adrian Frank Herbort¹ · Katrin Schuhen¹

Received: 15 January 2016 / Accepted: 8 July 2016 / Published online: 16 July 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract Environmental pollution caused by inert anthropogenic stressors such as microplastics in aquatic media is constantly increasing. Through the proliferating use of plastic products in daily life, more and more plastic particles enter waters as primary microplastics. Even though large scale plastic items such as plastic bottles and bags represent the highest percentage of plastic waste, their degeneration also generates microparticles and nanoparticles (secondary microplastics). Modern sewage treatment plants require innovative ideas in order to deal with this man-made problem. State-of-the-art technology offers approaches to minimise the amount of microplastics in aquatic systems. These technologies, however, are either insufficient or very costly, as well as time-consuming in both cases. The conceptual idea presented here is to apply innovative inorganic-organic hybrid silica gels which provide a cost-effective and straightforward approach. Currently, the synthesis of preorganised bioinspired compounds is advancing in order to produce functionalised hybrid silica gels in a further step. These gels have the ability to remove stressors such as microplastics from waste water. By means of the sol-gel process, bioinspired silane compounds are currently being permuted to macromolecules and examined with respect to their properties as fixation and filter material in order to remove the hydrophobic anthropogenic stressors sustainably. Here, the reproduction of biological systems plays a significant role. In particular in material sciences, this approach is becoming increasingly important. Among

other concepts, new biomimetic molecules form the basis for the investigation of innovative host-guest relationships for anthropogenic stressors in the environment and their implementation in technical processes.

Keywords Microbeads · Microplastics · Green chemistry · Hybrid silica gel · Self-organised organosilanes · Sol-gel process · Sustainable development · Water pollution

Introduction

Global plastic production is steadily growing. The greatest demand is for polypropylene (PP), polyethylene (PE) and polyethylene terephthalate (PET) (Fig. 1) (PlasticsEurope 2015). These macromolecules are assigned to the category of thermoplastics. This means that the materials are ductile at a certain temperature range. They are mainly used as packaging, in the automobile industry or in toys (PlasticsEurope 2015).

In addition to the important plastics, there are also water-soluble macromolecules, such as polyvinyl alcohol (PVA) or polyvinyl acetate (PVAc), which are of great commercial interest. They are used, for example, as emulsifiers, stabilisers, protective colloids, complexing agents, cleaning intensifiers, discolouration inhibitors, filming agents or adhesives (Löffler and Morschhäuser 2001; Hartmann et al. 1995). One area of application, which has gained tremendous technical and commercial significance, is the use of hydrophilic polymers to thicken aqueous systems or in the production of so-called hydrogels. In principle, thickening aqueous systems can be achieved by simply adding unlinked natural or synthetic hydrophilic polymers with high molecular weights (Löffler and Morschhäuser 2001). In addition to this, hydrodynamic thickening stable hydrogels can be formed by means of the

Responsible editor: Philippe Garrigues

✉ Katrin Schuhen
schuhen@uni-landau.de

¹ Institute for Environmental Sciences Landau, University of Koblenz – Landau, Fortstr 7, 76829 Landau in der Pfalz, Germany

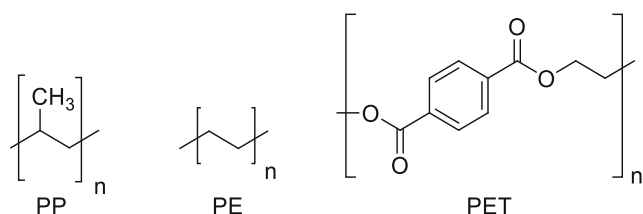


Fig. 1 Structural formulas of PP, PE and PET

swelling of networks of relatively long-chained or branched hydrophilic polymers. If the individual polymer chains are linked via covalent bonds, the structures are generally designated as “chemical gels”. If the polymer branches interact with each another via non-covalent cohesion, “physical gels” are formed. Non-covalent cohesive forces are, for instance, crystallisation as well as hydrophobic or electrostatic interactions. However, the application of covalent networked polyacrylic acid as a super absorber in hygiene articles or adhesive plasters has been the greatest commercial significance to date (Brannon-Peppas and Harland 1990). The further development and increase of the variety of products thus also increase the consumption and waste of plastic. Consequently, the stress caused by microplastics is steadily increasing in standing and running waters, as well as in waste water and drinking water. Waste water treatment plants are approaching their limits. Solutions must be found, which can sustainably fix microparticles and are easy as well as cost-effective to use.

Until the end of 2015, more and more plastic particles have been added to the formulas in the cosmetics and personal hygiene industry in order to enhance their cleansing effect. Since December 2015, there has been a general prohibition in the USA against the manufacture of cosmetic products with microplastics. Canada and the Netherlands will follow suit (prospectively in 2016). Nevertheless, there are still ample countries which continue to produce and extensively market cosmetics with microparticle additives. Furthermore, it is suspected that textile fibres from recycled plastics (e.g. PET bottles) generate primary microplastics through friction during washing steps. Washing machines generate more than 1900 microparticles per wash of fleece fabric made of polyester and acrylic textile fibres (Browne et al. 2011). The impact on the environment is serious, since 663 organisms are known to be affected by the negative effects of waste so far. More than half ingest the plastic particles or get caught in them (Essel et al. 2015; Browne et al. 2008). Microplastic particles (<5 mm), as well as larger particles, can lead to physical injuries, such as to influence the digestive tract leading to an inhibition of food uptake (Schränk et al. 2014). In addition, microplastic particles can serve as a means of transport by which harmful substances, such as polychlorinated biphenyl (PCB) or polyaromatic hydrocarbons (PAHs), adsorb on the surface. Subsequently used as nutrients, this results in bioaccumulation and has an effect on the food chain (Köhler et al. 2014; Mintenig et al. 2014; Velzeboer et al. 2014).

Regenerative filter systems or innovative precipitation basins (separation by differences in density) are required in order to remove such hazardous microparticles from the waste water. Existing filter systems, such as the membrane filter procedure, are associated with additional energy and investment costs and are not recyclable (Moore 2008; Leslie et al. 2013; Backer et al. 2014). Due to this inefficient process, additional research is required in order to provide materials and processes which are simple, inexpensive and environmentally friendly, and which sustainably clean the waters in order to keep the risk to man, animal and nature as low as possible.

The state of the art

Despite the fast-paced development in the area of microplastics according to van Cauwenberghé et al. 2015, approximately 80 publications concerning microplastics in sediments have been published in the last 5 years, but no standardised method for the sampling and extraction of microplastics has been established. Classic water treatment by means of activated charcoal is not possible due to the particle size of microplastics. Additionally, activated charcoal bears the risk that the adsorbed materials can be washed out again (desorption) and that the processing of the charcoal is disproportionately expensive, especially in the case of plastics. Furthermore, this method is not suitable for an extensive application over a wide area. Another problem is the removal of the polluted activated carbon. This must be removed by means of cloth filters, so that the pollutants do not reach back again into the environment.

The density difference of the individual particles can be used to isolate microplastics. The density of a liquid, for example, can be increased by adding mineral salt. By means of a concentrated sodium chloride (NaCl) solution, it is possible to achieve a density of 1.2 g/cm³ (Thompson et al. 2004). Particles with a lower density will float to the surface and can be easily extracted. This method is inapplicable for plastics with a higher density distribution such as polyvinyl chloride (PVC; 1.14–1.56 g/cm³) or PET (1.32–1.41 g/cm³). These materials account for 17.3 % of the total demand for plastics (PlasticsEurope 2015), which cannot be isolated using the aforementioned method. Since they were not removed from the waste water, sediments in the waters have been massively contaminated. Therefore, researchers have been working on investigating mineral solutions with a higher density than a NaCl solution. As a result, ZnCl₂ (1.5–1.7 g/cm³) (Imhof et al. 2012) or NaI (3.3 M; 1.6–1.8 g/cm³) (Dekiff et al. 2014; Claessens et al. 2013) have been determined. An additional method for the separation of microplastics is the principle of elutriation. In this method, a stream of gas or liquid is introduced to separate lighter from heavier particles. This technique is primarily used in marine biology and is

known as “Barnett’s fluidised sand bath” (Southwood and Henderson 2000). The sampling, extraction, detection and purification of microplastics are gaining more and more global research interest, which confirms the risk and the need to act (Fries et al. 2013; Nuelle et al. 2014; Harrison et al. 2012). The term microparticle includes all plastic types. Therefore, it can be assumed that the contamination consists of a variety of plastics with different physicochemical properties (Table 1).

A concept for the application of bioinspired compounds containing silicium for the removal of hydrophobic, anthropogenic stressors from the water

Bioinspired molecules or biomaterials are deliberately engineered materials, which, alone or as part of a complex system, steer the course of certain processes by controlling the interactions with components of living systems. Interfaces between biomaterials and for instance cells/tissue play a special role in the research and application of biomaterials. Also, the utilisation of the effects induced by biomaterials on waste water treatment and the purification of drinking water is moving into the focus of scientists (Tu et al. 2015). Furthermore, there are many materials in nature, which far exceed the possible applications of synthesised materials thanks to their properties optimised over millions of years. In order to ensure the optimal implementation of bioinspired materials, it is essential to understand the underlying functionality of nature, to implement it accordingly and to emphasise

environmental compatibility and degradability especially in the development of new strategies for the conservation of water quality. Bioinspired molecules have a combination of organic and inorganic molecular building blocks, which has several advantages. The organic unit is used as a spacer, texturing agent and additionally reactive site and the inorganic unit interacts as a crosslinker (Pfeifer et al. 2013; Hoffmann et al. 2006; Vallé et al. 2006). Moreau et al. 2005 also show that functionalised hybrid materials consisting of organic and inorganic elements have special characteristics, such as preorganization. In addition to the properties of so-called host-guest systems, as they are already known as crown ethers, zeolites or calixarene, our concept was formed.

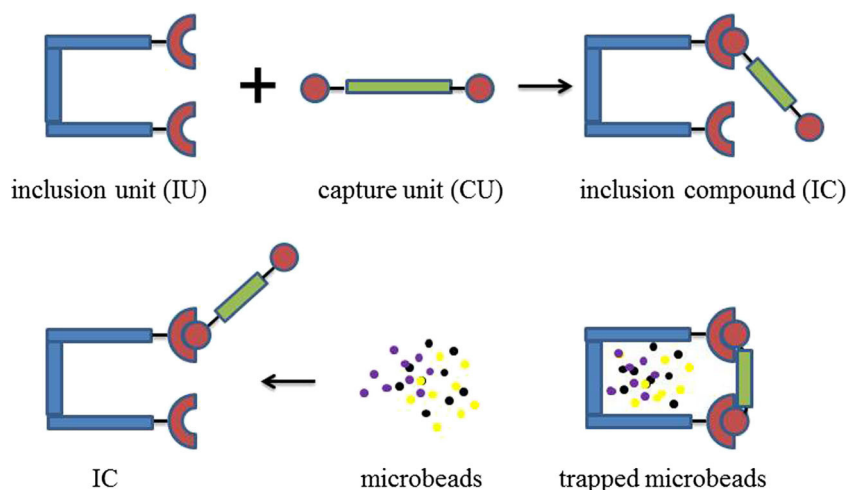
The concept for the removal of hydrophobic, anthropogenic stressors (cf. PE, PP and PET) consists of three synthesis steps. These steps include the synthesis of the inclusion unit (IU), the bioinspired component of the entire molecule. The second step is the synthesis of the capture unit (CU). The CU is characterised by a preorganisation and the ability to bond with the material to be included via the interactions of the introduced functional groups. The CU and the IU are then combined in the last synthesis step to create the inclusion compound (IC). Among further functions, alkoxysilyl serves to stretch the desired three-dimensional network. Through the organisation structure of the CU, structured hybrid silica gels will be obtained resulting from the sol-gel process (Fig. 2). In the next step, the concept provides for the utilisation of the bioinspiration and the ability of the CU to interact so that the inclusion of the inert compounds results. Subsequently, a simple separation is conducted by which the hydrophobic

Table 1 Physicochemical properties of the most common plastics (belonging to the group of hydrophobic anthropogenic stressors; polyethylene PE, polypropylene PP, polystyrene PS, polyvinyl chloride PVC, polyurethane PU, polyamide PA, polycarbonate PC, polytetrafluoroethylene PTFE, polyoxymethylene POM, acrylonitrile butadiene styrene ABS, polyethylene terephthalate PETB, polymethyl methacrylate PMMA, polyacrylnitrile PAN) (GDV, Gesamtverband der Deutschen Versicherungswirtschaft e.V 2000)

Kind of plastic	Softening temperature range (°C)	Decomposition temperature (°C)	Flash point (°C)	Ignition temperature (°C)	Heat of combustion (MJ/kg)	Density (g/cm ³)
PE	60–70	340–440	340	350	46.5	0.92–0.96
PP	85–90	330–410	350–370	390–410	46	0.91
PS	88	300–400	340–350	490	42	1.05
PVC	70–80	200–300	390	455	20	1.40
PU—rigid foam	180	220	310	415	ND	1.2
PA 6	200	300–350	420	450	32	1.13
PA 66	250	320–400	490	530	32	1.14
PC	150–155	350–400	520	–	31	1.2
PTFE	110	500–550	560	580	4.5	2.2
POM	170	220	350–400	About 400	17	1.42
ABS	90–121	–	390	480	36	1.02–1.07
PETB	80	285–305	440	480	21.5	1.34
PMMA	84–108	170–300	300	450	26	1.18
PAN	78–81	250–300	480	560	ND	1.15–1.17

ND not determined

Fig. 2 Capture mechanism of hydrophobic anthropogenic stressors



stressors trapped in the new hybrid silica gel are easy to isolate (due to the increase in volume, which is considerably larger in comparison to granulated activated carbon) with a separation process, such as by means of a cost-effective sand trap. Finally, there is the recycling concept, in which the CU can generate additional energy by means of thermal utilisation for instance.

The drivers for the complexation of hydrophobic “guests” in the aqueous phase through bioinspired molecules are, first and foremost, the hydrophobic and van der Waals interactions. The hydrophobic interaction has enthalpic as well as entropic causes. Through the capture of a suitable guest molecule in the hydrophobic cavity of the alkoxy-silyl functionalised biomolecule, embedded water molecules are displaced. Through their release, the water molecules obtain greater mobility (entropy gain) and are able to form new hydrogen bonds with adjacent water molecules (gain of cohesion energy, loss of enthalpy). The van der Waals forces, which also act as a driver for the complexation, only have a very short range so that, as a rule, the more stable inclusion compounds are, the better the cavity is filled by the guest molecules (Tu et al. 2015). In addition, the biofunctionalised unit has a plurality of variable functions, resulting in intrinsic and extrinsic host-guest interactions. Therefore, it is possible to respond to different types of plastic strain and is highly flexible in the waste water treatment of various streams.

Outlook

In a multistage synthesis, di- and trialkoxy-silyl functionalised preorganised precursors as CU with alkoxy-silyl functionalised bioinspired compounds (as IU) are systematically formed to macromolecules (IC) (Schuhen 2015) and examined with respect to their ability to form inclusion compounds with plastic particles. Additionally, the functionalities of precursors (IU) will be varied to enlarge the potential due to the reduction

of, for example, heavy metals or pesticides. Based on the results, a study about the effectiveness of the CU in the aquatic environment will be carried out.

Acknowledgments The project is financed by the Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi, Germany) due to a decision of the German Bundestag (Central Innovation Program for SME). The authors also acknowledge technical and research support acknowledge of the SAS Hagmann GmbH, Horb am Neckar, Germany (www.sashagmann.de) and abcr GmbH, Karlsruhe, Germany (www.abcr.de).

References

- Backer H, Frias M, Nicolas F, HELCOM (2014) Baltic sea sewage port reception facilities
- Brannon-Peppas L, Harland RS (1990) Absorbent polymer technology. Studies in polymer science, vol 8. Elsevier; Distributors for the United States and Canada, Elsevier Science Pub, Amsterdam, New York, New York, NY, U.S.A
- Browne MA, Dissanayake A, Galloway TS, Lowe DM, Thompson RC (2008) Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.). *Environ Sci Technol* 42(13):5026–5031. doi:10.1021/es800249a
- Browne MA, Crump P, Niven SJ, Teuten E, Tonkin A, Galloway T, Thompson R (2011) Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environ Sci Technol* 45(21):9175–9179. doi:10.1021/es201811s
- Claessens M, van Cauwenberghe L, Vandegehuchte MB, Janssen CR (2013) New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. *Mar Pollut Bull* 70(1–2):227–233. doi:10.1016/j.marpolbul.2013.03.009
- Dekiff JH, Remy D, Klasmeier J, Fries E (2014) Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. *Environ Pollut* 186:248–256. doi:10.1016/j.envpol.2013.11.019
- Essel R, Engel L, Carus M, Ahrens RH (2015) Quellen für Mikroplastik mit Relevanz für den Meeresschutz in Deutschland
- Fries E, Dekiff JH, Willmeyer J, Nuelle M, Ebert M, Remy D (2013) Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environ Sci: Processes Impacts* 15(10):1949. doi:10.1039/c3em00214d
- GDV, Gesamtverband der Deutschen Versicherungswirtschaft e.V. (2000) Kunststoffe

- Harrison JP, Ojeda JJ, Romero-González ME (2012) The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments. *Sci Total Environ* 416:455–463. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.11.078
- Hartmann H, Görtz H, Grzesitza J, BASF AG (1995) Synthetische wasserlösliche Polymere-stand und ausblick. *Angew Makromol Chem* 123(124):1–44
- Hoffmann F, Cornelius M, Morell J, Fröba M (2006) Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials. *Angew Chem Int Ed* 45(20):3216–3251. doi:10.1002/anie.200503075
- Imhof HK, Schmid J, Niessner R, Ivleva NP, Laforsch C (2012) A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments. *Limnol Oceanogr Methods* 524–537
- Köhler A, Moos N, Fritsch J, Löder M (2014) Aufnahme und Wirkung von Mikroplastik in Muscheln
- Leslie HA, van Velzen, M. J. M., Vethaak AD (2013) Microplastic survey of the Dutch environment
- Löffler MD, Morschhäuser RD (2001) Wasserlösliche Polymere und ihre Verwendung in kosmetischen und pharmazeutischen Mitteln. <http://www.google.de/patents/EP1069142A1?cl=de>
- Mintenig S, Int-Veen I, Löder M, Gerds G (2014) Mikroplastik in ausgewählten Kläranlagen des Oldenburgisch- Ostfriesischen Wasserverbandes (OOVW) in Niedersachsen
- Moore CJ (2008) Synthetic polymers in the marine environment: a rapidly increasing, long-term threat. *Environ Res* 108(2):131–139. doi:10.1016/j.envres.2008.07.025
- Moreau JJE, Pichon, BP, Wong Chi Man M (2005) Lamellar phenylene-bridged hybrid silicones. *Composite Interfaces* 11(8–9):609–616
- Nuelle M, Dekiff JH, Remy D, Fries E (2014) A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. *Environ Pollut* 184:161–169. doi:10.1016/j.envpol.2013.07.027
- Pfeifer S, Schwarzer A, Schmidt D, Brendler E, Veith M, Kroke E (2013) Precursors for pyromellit-bridged silica sol–gel hybrid materials. *New J Chem* 37(1):169–180. doi:10.1039/C2NJ40538E
- PlasticsEurope (2015) Plastics—the facts
- Schrank I, Imhof HK, Laforsch C (2014) Auswirkungen von Mikroplastik auf limnische Invertebraten. Statuskolloquium Bayerisches Landesamt für Umwelt
- Schuhen, K (2015) Polykondensiertes Hybridkieselsäurematerial zur Fixierung anthropogener Verunreinigungen aus einem aquatischen Umfeld, Patent pending
- Southwood TRE, Henderson PA (2000) *Ecological methods*, 3rd edn
- Thompson RC, Olsen Y, Mitchell RP, Davis A, Rowland SJ, John A (2004) Lost at sea: where is all the plastic? *Science* 304(5672):838. doi:10.1126/science.1094559
- Tu Y, Peng F, Adawy A, Men Y, Abdelmohsen LKEA, Wilson DA (2015) Mimicking the cell: bio-inspired functions of supramolecular assemblies. *Chem Rev*. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00344
- Vallé K, Belleville P, Pereira F, Sanchez C (2006) Hierarchically structured transparent hybrid membranes by in situ growth of mesostructured organosilica in host polymer. *Nat Mater* 5(2):107–111. doi:10.1038/nmat1570
- van Cauwenberghe L, Devriese L, Galgani F, Robbins J, Janssen CR (2015) Microplastics in sediments: a review of techniques, occurrence and effects. *Mar Environ Res* 111:5–17. doi:10.1016/j.marenvres.2015.06.007
- Velzeboer I, Kwadijk CJAF, Koelmans AA (2014) Strong sorption of PCBs to nanoplastics, microplastics, carbon nanotubes, and fullerenes. *Environ Sci Technol* 48(9):4869–4876. doi:10.1021/es405721v

Appendix A.2

Herbort, A.F., Sturm, M.T., Hiller, C., Schuhen, K.: Ökologische Chemie von Nano-und Mikroplastik – Ab wann werden Alltagshelfer zum Umweltproblem?, GWF Wasser + Abwasser (2017), veröffentlicht im September 2017.

Ökologische Chemie von Mikroplastik – Ab wann werden Alltagshelfer zum Umweltproblem?

Nachhaltiger Gewässerschutz durch die Implementierung einer Partikelelimination in der Kläranlage

Adrian Frank Herbort, Michael Toni Sturm, Carolin Hiller und Katrin Schuhen

Eingereicht: 18.04.2017

Begutachtet im Peer-Review-Verfahren: 04.07.2017

Mikroplastik, Partikelbelastung, Partikelelimination, Kunststoffe

Kunststoffe sind eine komplexe Mischung aus Polymeren, Additiven und anderen Nebenprodukten [1]. Über 50 % der Kunststoffe enthalten gefährliche Inhaltsstoffe, welche durch Auswaschen in die Umwelt gelangen oder durch die Aufnahme von Kunststoffen durch Organismen auf diese übertragen werden können [2, 3]. Bislang fehlt es an schlüssigen und nachhaltigen Konzepten, um das Belastungsproblem, vor allem in Gewässern, zu reduzieren. Neben der ökologischen Chemie von Mikroplastikpartikeln (Degradation/Fragmentierung und Auswirkungen auf das Ökosystem) wird in diesem Artikel ein neuer Ansatz für die Partikelelimination, basierend auf aktuellen Forschungsergebnissen, präsentiert.

Ecological Chemistry of Microplastics – When will everyday helpers become an environmental problem? – Sustainable water protection through the implementation of a particle elimination in the sewage treatment plant

Plastics are a complex mixture of polymers, additives and other by-products [1]. More than 50 % of the plastics contain hazardous substances which can be released into the environment by leaching processes or transferred to organisms by the incorporation of plastics [2, 3]. So far, there is a lack of coherent and sustainable concepts to deal with this problem of stress. Besides the ecological chemistry of microplastics a new approach for particle reduction is presented.

Polymere als Alltagshelfer

Synthetisch hergestellte organisch-chemische Verbindungen, zum Beispiel Kunststoffe, besitzen nicht nur als Alltagshelfer einen wichtigen Stellenwert für den Menschen, sie rücken auch verstärkt in den Fokus der Umweltforscher, da sie, wenn sie in das Ökosystem gelangen, zu einem weitreichenden Umweltproblem werden. Durch den Fortschritt in der Polymerchemie konnten in den letzten Jahren immer mehr und immer verschiedenartigere synthetische Werkstoffe auf den Markt gebracht werden. Polymere

erleichtern in vielen Bereichen unser Leben und ermöglichen die Entwicklung neuer Technologien. Dies führte unter anderem zu Revolutionen in der Medizintechnik und der Entwicklung neuer Sportarten. Eine unüberschaubare Anzahl an Plastikartikeln wie Flaschen, Matratzen, Folien, Verpackungsmaterialien, Computergehäuse, Kleidung etc. wird aus Kunststoff hergestellt [4].

Die Verpackungsindustrie (39,9 %), Baubranche (19,7 %), Automobil- (8,9 %), Elektroindustrie (5,8 %) und Landwirtschaft (3,3 %) haben die größten Marktanteile und verursa-

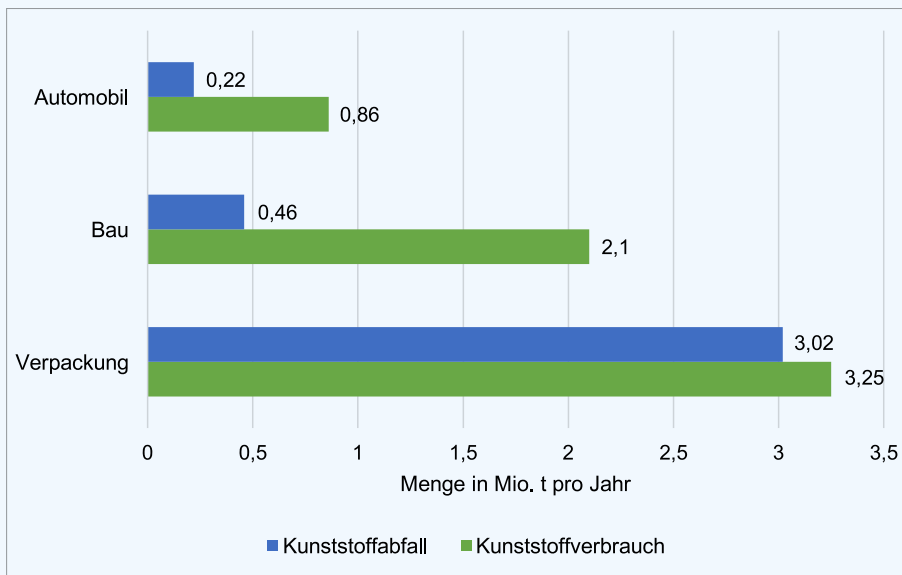


Bild 1: Gegenüberstellung von Verbrauchs- und Abfallmengen im Jahr 2015 [7]

chen gleichzeitig auch die größten Abfallmengen (**Bild 1**) [5]. Im Jahr 2016 konnte (im Vergleich zu 2015) ein Wachstum in der Polymerproduktion in Deutschland von 1,5 % verzeichnet werden [6]. Allein in Deutschland werden jedes Jahr ca. 10 Mio. t Kunststoffe in verschiedensten Produkten auf den Markt gebracht, etwa 5 Mio. t der Kunststoffprodukte jährlich entsorgt.

Die synthetischen Polymere werden in Elastomere (langfädig, wenig vernetzte Makromoleküle), Duro- (langfädig, engmaschig vernetzte Makromoleküle) und Ther-

moplaste (langfädig, keine Vernetzung der Makromoleküle) eingeteilt. Über Polymerisation, -kondensation, -addition oder Vulkanisation werden die meisten Kunststoffe großtechnisch produziert. Je nach Art und Verknüpfung der Monomere können Polymere mit verschiedenen Eigenschaften erzeugt werden. In der Regel liegen für technische Polymere Molekularmassen von 50000 bis 200000 g/mol vor. Dies kann sehr stark variieren, da über die Molekularmassenverteilung auch die Eigenschaft des Polymers mitbestimmt werden kann. Polymere können

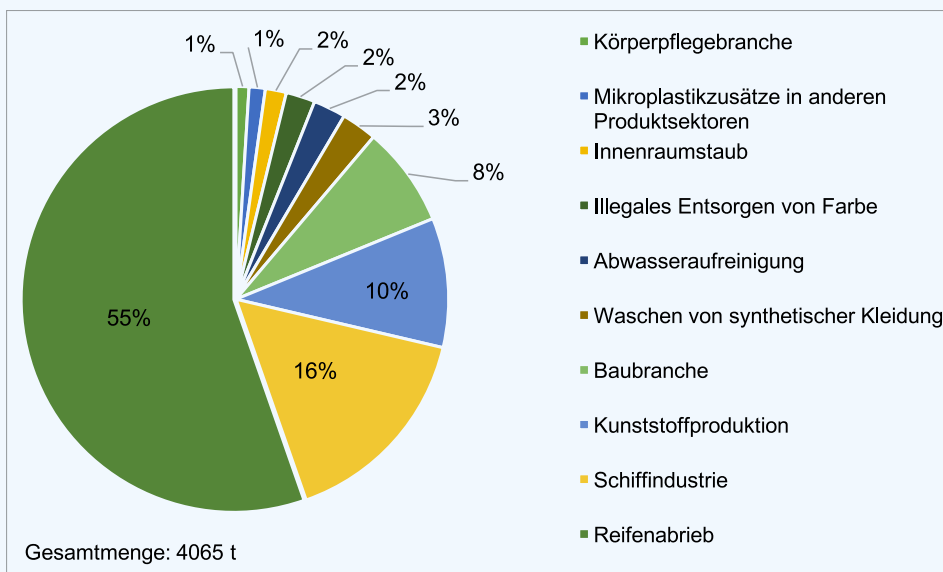


Bild 2: Eintragungsmengen von Mikroplastik in die Umwelt, anteilig nach Branchen [14]

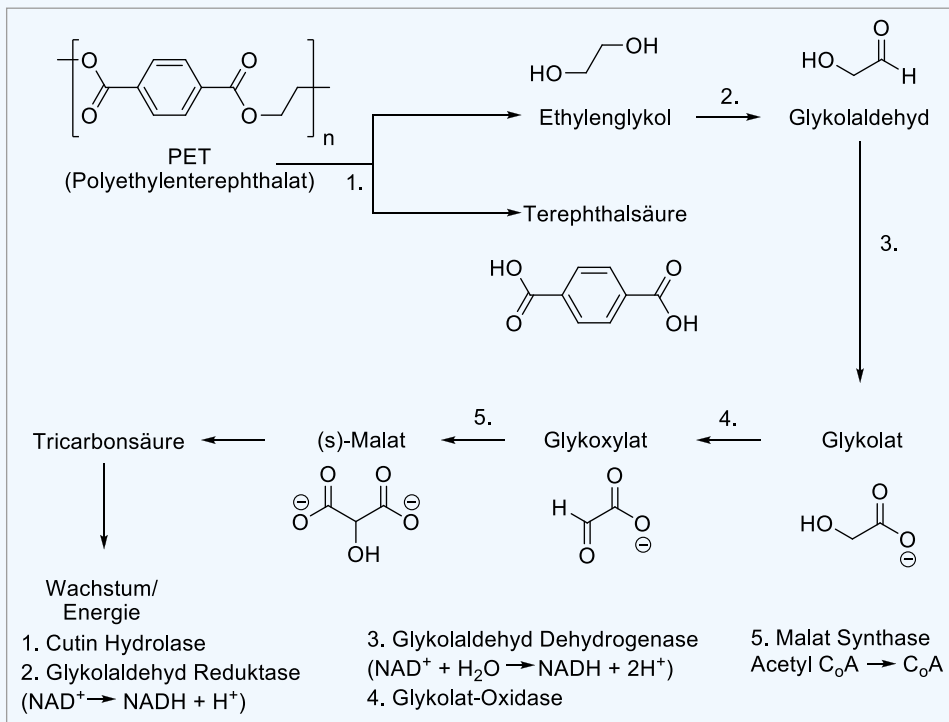


Bild 3: Beispiel für den biochemischen Spaltungsprozess von Polyethylenterephthalat (PET) und die Metabolisierung von Ethylenglykol [18]

ungeordnet oder teilweise geordnet (z. B. linear) vorliegen oder aber als weit- oder engmaschig verknüpftes Netzwerk aufgespannt sein [8].

Da Polymermaterialien als Basisverbindungen vieler Alltagsgegenstände genutzt werden, benötigen sie oft speziell angepasste Formen und werden deshalb mittels Formteilproduktion hergestellt. Dies kann durch unterschiedliche Verarbeitungsverfahren wie Spritzguss, Extrusion, Kalandrieren (Polyethylen, -propylen) oder Schäumen (Polyurethane, -styrol) geschehen. Prozess-, eigenschafts-, stabilitäts- und sicherheitsabhängig werden diesen Materialien Additive zugesetzt. Dies sind oftmals Fließmittel, Farbstoffe, Flammschutzmittel, (UV-) Stabilisatoren oder Weichmacher [8]. Nicht nur die Kunststoffe haben einen für die Umwelt nicht gewünschten Nebeneffekt (z.B. Persistenz), sondern auch die Additive besitzen direkten oder indirekten Einfluss auf das Ökosystem (Leaching Effekt) [9, 10].

Polymere in der Umwelt – Ökologische Chemie und Auswirkungen auf das Ökosystem

Die Problematik der Mikroplastikkontamination erlangt immer mehr Aufmerksamkeit in der Gesellschaft. Die Quellen und Eintragspfade für Kunststoffe in die Umwelt sind vielfältig. Durch direkten Eintrag (primären Eintrag) gelangen z.B. Mikropartikel aus Kosmetika (Peeling, Shampoo, Zahnpasta, etc.) oder durch Waschmaschinenabrieb von Fleece-Stoffen (synthetische Fasern) in das Abwasser (Bild 2). Zusätzlich sind Mikro-

partikel potenzielle Carrier für Schadstoffe und Bakterien, die auch pathogene Eigenschaften haben können [11–13].

Durch chemische, biologische oder physikalische Einflüsse werden Kunststoffe in ihrer Materialbeschaffenheit verändert. Makro- und Mesoplastik (Tabelle 1) werden spröde und durch physikalische oder physikalisch-chemische Prozesse zerkleinert. Diese Fragmente, welche teilweise visuell nicht detektierbar sind (Mikro- und Nanoplastik), können unter anderem mikrobiell biologisch abgebaut und vollständig in CO₂ umgewandelt werden [4].

Beispielsweise ist bekannt, dass Polyethylenterephthalat (PET) durch das Enzym Cutin Hydrolase gespalten und resultierend der Kunststoff in Ethylenglykol und Terephthalsäure zerlegt wird. Dabei oxidiert Ethylenglykol weiter zum entsprechenden Aldehyd, Carboxylat und letztendlich zum Malat (Anion der 2-Hydroxy-Malonsäure) (Bild 3) [16].

Tabelle 1: Klassifizierung der Partikelgrößen [15]

Klassifizierung	Partikelgröße
Makroplastik	> 25 mm
Mesoplastik	5 - 25 mm
Großes Mikroplastik	1- 5 mm
Kleines Mikroplastik	100 nm - 1 mm
Nanoplastik	1 - 100 nm

Tabelle 2: Zusammenfassung der Methoden zur Partikelelimination (Stand der Technik) inkl. Bewertungskriterien und Gegenüberstellung mit dem neuen Forschungsansatz von Wasser 3.0 [20]

Partikel-entfernung	Sedimentation	Gekoppeltes Verfahren aus Flockung und Sedimentation	Gekoppeltes Verfahren aus Flockung, Sedimentation und Filtration	Tiefenfiltration	Flotation	Zentrifugale Trennung	Mikro- bzw. Ultrafiltration	Wasser 3.0
Effektivität (mögliche Partikel-Elimination)	95 %	95-98 %	> 98 %	> 98 %	k.A.	k.A.	999 %	je nach Präkursor aktuell zwischen 70-95 %
Robustheit + Flexibilität des Verfahrens*	empfindlich	mäßig robust	robust + flexibel	robust + flexibel	k.A.	k.A.	robust + flexibel	robust + flexibel
Umgang mit Chemikalien	nein	FM/FHM** plus ggf. Säuren / Laugen	FM/FHM** plus ggf. Säuren / Laugen	(evtl. FM/FHM**) (evtl. FM/FHM**)	nein	nein	Säuren / Laugen zur Reinigung ggf. FHM**	Agglomerationsreagenz; führt zum Aufschwimmen der Partikel
Energieverbrauch	gering	gering	moderat	gering	moderat	hoch	moderat bis hoch	gering
Platz-/Raumbedarf der Aufbereitungsanlage	moderat	moderat bis hoch	hoch	gering bis moderat	gering bis moderat	moderat	gering	moderat
Investitionskosten qualitativ	gering	moderat	moderat bis hoch	moderat	moderat	hoch	hoch	gering
Betriebskosten qualitativ	gering	gering	moderat	gering bis moderat	moderat	hoch	moderat bis hoch	gering
Entsorgung	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	Recyclingkonzept
Bemerkungen		für Eisenkonzentrationen > 10 mg/l	für Eisenkonzentrationen > 10 mg/l	für Eisenkonzentrationen < 10 mg/l			***	

* z. B. bei Durchsatz oder Konzentrationsschwankungen *** unsicher, ob bzw. wie gut der Prozess bei hoher Eisenkonzentration funktioniert (Pilotversuche empfohlen)

** FM= Flockungsmittel, FHM Flockungshilfsmittel k.A. keine Aussage möglich

Grundsätzlich sind Polymere nutzungsbedingt sehr stabil und entsprechend persistent, so dass dieser gesamte Abbauprozess sehr reaktionsträge ist [17]. Schädigungen des Ökosystems treten ab dem Zeitpunkt der Kontamination mit Polymeren auf. Zum Beispiel können Tiere durch Verschlucken von Kunststoffabfällen oder Verheddern in Kunststoffabfällen verenden.

Um die Abbaumöglichkeiten und -arten von Polymeren in wässrigem Milieu besser abschätzen zu können, müssen neben den reinen Polymer-spezifischen (z. B. Permeation) auch die äußeren Einflussparameter betrachtet werden. Hierzu gehört eine komplexe Wassermatrix, welche aus Süßwasser und/oder Salzwasser besteht, und die den Variablen Temperatur, Druck, pH-Wert sowie gelösten Stressoren (reaktiv, inert) ausgesetzt ist. Es ist nicht möglich, die Fragmentierung der Partikel auf nur einen Abbauprozess zurückzuführen. Vielmehr können physikalisch, chemisch oder biologisch induzierte Prozesse gleichzeitig die Degradation und die Bildung der Abbauprodukte beeinflussen.

Wie kann eine ganzheitliche Partikel-elimination in der Abwassersanierung umgesetzt werden?

Ziel der Forschungsarbeiten im Projekt Wasser 3.0 ist, die Partikelbelastung im (Ab-) Wasser durch einen kombinierten materialwissenschaftlich-verfahrenstechnischen Schritt zu reduzieren. Dabei zählt nicht nur Mikroplastik als Partikel, ebenfalls werden Schwebstoffe wie Mikroorganismen und Polyphosphate oder auch Metallhydroxide (Eisen, Mangan) unter diesem Begriff zusammengefasst. Je nach Partikelgröße erfolgt die Partikelelimination in Kläranlagen individuell. Im Bereich > 5 mm kommen Rechen und Sandfang zum Einsatz, um Feststoffe zurückzuhalten [18]. Anders ist es bei Partikeln, welche in geringen Konzentrationen und in einem Größenbereich von 0,01 – 1 µm vorliegen, da diese ungeladen sind und nicht zu ionischen Wechselwirkungen tendieren.

Diese inerten Kleinstpartikel passieren aufgrund ihrer geringen Größe leichter und teilweise ungehindert die Reinigungsstufen einer kommunalen Kläranlage, da sie weder durch Fällungsreagenzien abgetrennt noch durch Flockungsmittel in Makroflocken überführt werden können [19]. Resultierend verlassen diese Partikel, zu denen auch Mikroplastik gehört, die kommunalen Kläranlagen gemeinsam mit dem gereinigten Abwasser und gelangen somit in den Wasserkreislauf.

Über diesen Weg kommt es zur ihrer Verteilung im Ökosystem mit unter Umständen weitreichenden Auswirkungen (z.B. Bioakkumulation) für Tiere und Menschen. Aktuell existiert eine Vielzahl von Möglichkeiten eine Fest-Flüssig-Trennung zur Eliminierung von Partikeln aus Wasser durchzuführen [20], jedoch besitzen die Verfahren limitierende Faktoren. Entweder ist die Effektivität

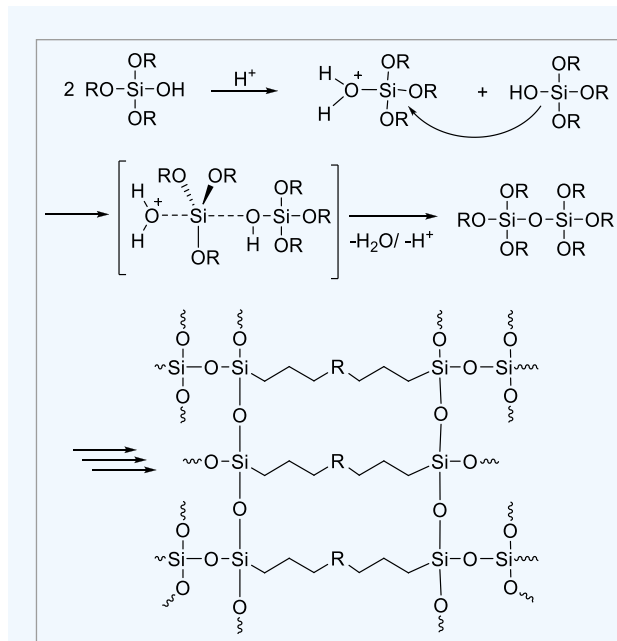


Bild 4: Beispiel eines Reaktionsmechanismus eines Säure-katalysierten Sol-Gel-Prozesses (verändert auf der Basis von [22])

zu gering und das Verfahren zu unflexibel (Sedimentation, Flockung und Sedimentation) oder es müssen zusätzlich Chemikalien in das Abwasser eingebracht werden (Flockung, Tiefenfiltration, Mikro- und Ultrafiltration), die nachweislich einen Einfluss auf das Ökosystem haben oder eine effiziente Sekundärstoffverwertung oder Materialrückgewinnung verhindern. Weiterhin sind die Verfahren durch hohe Anschaffungs- und Betriebskosten gekennzeichnet und benötigen zusätzliche Infrastruktur (**Tabelle 2**).

Aktuell gibt es eine Kläranlage in Deutschland, die eine Endfiltration mit Tuchfiltern als vierten Reinigungsschritt anwendet, um Kleinstpartikel aus dem Abwasser zu entfernen. In Oldenburg konnten laut Aussage der Betreiber 97 % der Gesamtbelastung an Mikroplastik (von 1131 auf 29 Mikroplastikteilchen und Fasern je m^3) reduziert werden [21]. Die synthetischen Stofffilter haben jedoch den Nachteil, dass diese mechanischen Belastungen ausgesetzt sind und somit zusätzlichen Partikelabrieb (u.a. auch Mikroplastik) erzeugen können.

Anorganisch-organische Hybridmaterialien zur Entfernung von Mikroplastik – ganzheitlich und gezielt!

1846 wurde erstmals beobachtet, dass flüssiges, farbloses Tetraethoxysilan (TEOS) unter dem Einfluss der Feuchtigkeit in einen transparenten Feststoff überführt, aus dem SiO_2 durch Erhitzen gewonnen werden kann (Sol-Gel-Verfahren) [22, 23]. Die Si-OR-Bindung einer Alkoxy-Verbindung unterliegt im wässrigen Milieu einer

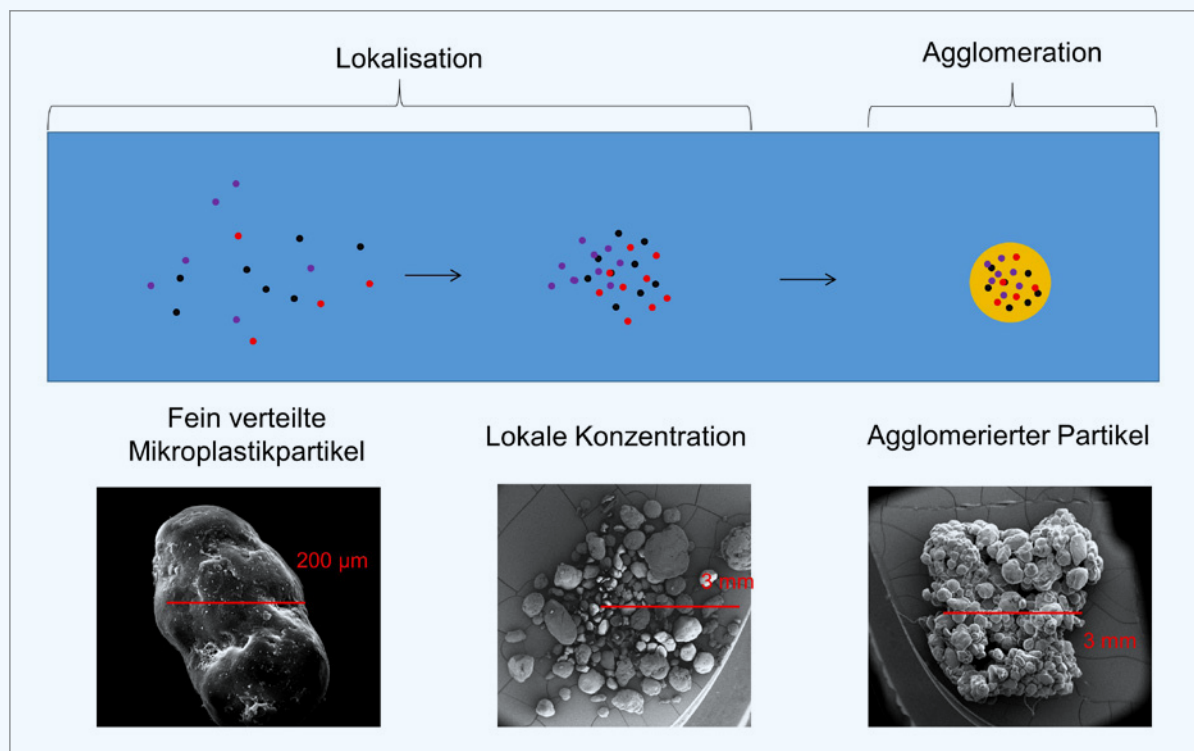


Bild 5: Darstellung des Verlaufs der Lokalisation/ Agglomeration der Polyethylenpartikel durch den Einsatz von anorganisch-organischen Hybridkieseln (oben: schematische Darstellung; unten: bestätigende Rasterelektronenmikroskop-(REM-)aufnahmen)

hydrolytischen Spaltung, die gefolgt von einer Kondensation zur Bildung von Siloxanbindungen führt (**Bild 4**). Resultierend wird mit Fortschreiten der Reaktion ein dreidimensionales Festkörperskelett ausgebildet.

Die makroskopischen Eigenschaften wie Porosität und spezifische Oberfläche sowie der Grad und die Art der Vernetzung bzw. die molekulare Nachbarschaft werden durch die im Sol-Gel-Verfahren eingesetzten Monomersilane und durch die Auswahl der Reaktionsbedingungen gesteuert. Dies geht einher damit, dass die Qualität des Endproduktes und die reproduzierbare, großtechnische Herstellung, wie sie für den Einsatz in Abwasserreinigungsanlagen notwendig wird, stark durch die Reaktionsbedingungen wie pH-Wert im Sol, molarem Si-H₂O-Verhältnis, Art und Konzentration des Lösungsmittels und der Temperatur beeinflusst wird. Für eine passgenaue Vorhersage von Struktur- und Eigenschaftsbeziehungen werden zusätzlich die Umgebungsfaktoren im Brauchwasser mitbetrachtet [24].

Für die gezielte Entfernung von reaktiven organisch-chemischen Molekülen wie Pharmazeutika und Pestizide bedient man sich seit längerem anorganisch-organischer Hybridmaterialien, die auf der Basis von Bioinspiration nach Vorbildern aus der Natur synthetisiert werden und einen hohen Silizium- zu Koh-

lenstoff- und Wasserstoff-Anteil (Massenanteil >90 %) aufweisen [25,26]. Einen geringen prozentualen Massenanteil machen Heteroatome aus, die für das sogenannte Funktionsdesign herangezogen und eingebaut werden, um die Fixierungsreaktion der Verbindungen auf unterschiedliche Belastungssituationen zu steuern und die ökologische Verträglichkeit keinesfalls negativ beeinflussen.

Es gibt viele Möglichkeiten, den Aggregations- und Kondensationsprozess zusätzlich zu lenken durch organische Einheiten, die in der Lage sind, schwache intermolekulare Kräfte (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen usw.) auszubilden, und definierte dreidimensionale anorganisch-organische Mischstrukturen zu erreichen. Das forschersche Fundament für den Einsatz dieser Hybridmaterialien in der Abwassersanierung bilden unter anderem die Arbeiten von Moreau et al. (2005). Die Forscher zeigten, dass funktionalisierte Hybridmaterialien aus organischen und anorganischen Elementen und deren molekularen Alkoxysilyl-substituierten Vorstufen besondere Eigenschaften wie die molekulare Präorganisation aufweisen. Durch anorganisch-chemische Strukturverstärker und variable Funktionalitäten ist es möglich, flexibel auf die komplexe Abwassermatrix zu reagieren und neben Mi-

Tabelle 3: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Untersuchungen von bioinspirierten Molekülen [31]

	Vitamine (I)	Triazinanderivate (II)	Bisamidyl-derivate (III)	Biscarbamoyl-derivate (IV)
Porengröße und -volumen	+	++	++	+++
Induzierte Wechselwirkung	+	++	++	+++
Molekulare Präorganisation	+	++	++	+++
Volumenvergrößerung	+	++	++	+++
Reduktionskapazität PE	> 70 %	> 84 %	> 90 %	> 95 %
Separationsverhalten	+	++	++	+++

kroplastikpartikeln auch reaktive organisch-chemische Stressoren wie Pharmazeutika und Pestizide in einem Kombinationsverfahren zu entfernen [27].

Die Untersuchungen im Bereich der Mikrokunststoffelimination beinhalten zusätzlich zu strukturell basierten Untersuchungen auch Betrachtungen der Wechselwirkungen, in denen Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite und lokalisierte hydrophobe Wechselwirkungen zwischen einem Material und dem anzubindenden inerten organisch-chemischen Stressor (IOCS) eine Fixierung durch die Ausbildung einer Einschlussverbindung und gleichzeitigem Partikelwachstum induzieren (**Bild 5**) [28,29]. Diese Einschlussverbindungen sind in der Regel umso stabiler, je besser die Kavität durch das Gastmolekül ausgefüllt wird [30]. Eingesetzt werden bioinspirierte Moleküle wie beispielsweise modifiziertes Vitamin C oder cyclische Aminderivate, die als sogenannte Agglomerierungsreagenzien fungieren [31]. Durch Zugabe dieser ökotoxikologisch nicht relevanten Komponenten gelingt es in einem durch Wasser induzierten Aggregationsprozess, eine molekulare Selbstorganisation mit den hydrophoben Stressoren (z. B. Mikroplastik) zu initiieren [27]. Durch ein einfaches und kostengünstiges Filtrationsverfahren (z. B. Sandfang) wird das Polymer-Extrakt im Anschluss vom aquatischen Medium getrennt und anschließend thermisch verwertet [10,27].

Der konzeptionelle Ansatz von Herbort und Schuhen aus dem Jahr 2015 wurde für den technischen Anwendungsbereich weiterentwickelt und mit den Erkenntnissen aus den vorherigen Forschungsarbeiten kombiniert [32–35]. Das Konzept umfasst final zwei verfahrenstechnisch einfach umsetzbare Schritte, die Partikel-Lokalisierung und die unmittelbare Fixierung.

Die Erfassungseinheit (IU) entfällt. Wird für das Verfahren ein bioinspirierter organischer Spacer mit einem höheren Kohlenstoffanteil (initiiert durch die organische Einheit zur Steigerung der Hydrophobizität bei gleichzeitiger Erhöhung der hydrophoben Wechselwirkungsaktivität) ausgewählt, so wird innerhalb der wasserinduzierten Reaktion ein IOCS-beladener Feststoff gebildet. Durch Zugabe dieser Lokalisationsverbindung ist es möglich, eine molekulare Selbstorganisation mit den hydrophoben Stressoren (hier Mikroplastik) in einem durch Wasser induzierten Aggregationsprozess einzuleiten [34]. Es ergibt sich ein agglomerierendes Partikelwachstum um die Polymerpartikel und zwischen Partikeln. Im nächsten Schritt erfolgt die Zugabe der Fixierungsverbindung, die eine Rückreaktion bzw. den Zerfall der Polymer-Agglomerate unterbindet und resultierend die nachhaltige Entfernung der Großpartikel (> 2 cm) über ein einfaches und kostengünstiges Filtrationsverfahren (z. B. Sandfalle) ermöglicht [36].

In den ersten Reaktortests (2000 l, diskontinuierlich) wurden unter anderem alkoxy-silylfunktionalisierte Vitamine (I), Triazinanderivate (II) sowie Bisamidyl- (III) oder Biscarbamoylphenyl-derivate (IV) als bioinspirierte Vorläuferverbindungen eingesetzt, die in Verbindung mit SiO₂ als Trägermaterial hinsichtlich der Elimination von Partikeln untersucht wurden (**Tabelle 3**) [31].

Aufgrund der Tatsache, dass die molekularen Präkursoren und die Kunststoffpartikel in Wasser unlöslich sind, wird die Reaktion nur an der Grenzfläche des Wassers zu den unlöslichen Bestandteilen induziert. Diese Effekte und der Einschluss der Polymerpartikel in das Sol-Gel-Produkt wird durch IR-spektroskopische und mikroskopische (Rasterelektronenmikroskop) Auf-

nahmen sowie durch die Bestimmung der Elementzusammensetzung über eine energiedispersive Röntgenspektroskopie analysiert [31, 32].

Danksagung

Die Arbeiten im Projekt Wasser 3.0 werden mit Hilfe der finanziellen Unterstützung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie durch Bereitstellung von ZIM-Mitteln durchgeführt. Die Firma abcr GmbH aus Karlsruhe ist als Industriepartner für den materialwissenschaftlichen Scale-up direkt projektinvolviert.

Literatur

- [1] *Lithner, D., Larsson, A., Dave, G.*: Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. In: *The Science of the total environment* 409 (2011) Nr. 18, S. 3309–3324. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.04.038.
- [2] *Koelmans, A. A., Besseling, E., Foekema, E. M.*: Leaching of plastic additives to marine organisms. In: *Environmental pollution (Barking, Essex 1987)* 187 (2014) S. 49–54. doi:10.1016/j.envpol.2013.12.013.
- [3] *Suhrhoff, T. J., Scholz-Bottcher, B. M.*: Qualitative impact of salinity, UV radiation and turbulence on leaching of organic plastic additives from four common plastics - A lab experiment. In: *Marine Pollution Bulletin* 102 (2016) Nr. 1, S. 84–94. doi:10.1016/j.marpolbul.2015.11.054.
- [4] *Andrady, A. L.*: Microplastics in the marine environment. In: *Marine Pollution Bulletin* 62 (2011) Nr. 8, S. 1596–1605. doi:10.1016/j.marpolbul.2011.05.030.
- [5] *PlasticsEurope: Plastics - the Facts 2016 - An analysis of European plastics production, demand and waste data.* http://www.plasticseurope.org/documents/document/20161014113313-plastics_the_facts_2016_final_version.pdf. Eingesehen am 02.03.2017.
- [6] *CHEManager: Deutsche Chemieproduktion nach Sparten, Destatis* (2017) 3–4, S. 24. Eingesehen am 13.02.2017.
- [7] *Kerpes, C.*: Consultic - Produktion, Verarbeitung und Verwertung von Kunststoffen in Deutschland (2015). http://www.bvse.de/images/pdf/kunststoff/2016/161020_Consultic_Endbericht_2015_19_09_2016_Kurzfassung.pdf. Eingesehen am 03.02.2017.
- [8] *Domininghaus, H., Eyerer, P.*: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, 6., neu bearb. und erw. Aufl. ed., Springer, Berlin [u.a.] 2005.
- [9] *Clara, M., Windhofer, G., Hartl, W., Braun, K., Simon, M., Gans, O., Scheffknecht, C., Chovanec, A.*: Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. In: *Chemosphere* 78 (2010) Nr. 9, S. 1078–1084. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.12.052.
- [10] *Teil, M. J., Blanchard, M., Chevreuil, M.*: Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). In: *The Science of the total environment* 354 (2006) Nr. 2–3, S. 212–223. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.12.083.
- [11] *Avio, C. G., Gorbi, S., Regoli, F.*: Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. In: *Marine Environmental Research* (2016). doi:10.1016/j.marenvres.2016.05.012.
- [12] *Zettler, E. R., Mincer, T. J., Amaral-Zettler, L. A.*: Life in the “plastisphere”: microbial communities on plastic marine debris. In: *Environmental science & technology* 47 (2013) Nr. 13, S. 7137–7146. doi:10.1021/es401288x.
- [13] *Harrison, J. P., Schratzberger, M., Sapp, M., Osborn, A.M.*: Rapid bacterial colonization of low-density polyethylene microplastics in coastal sediment microcosms. In: *BMC microbiology* 14 (2014) S. 232. doi:10.1186/s12866-014-0232-4.
- [14] *Sundt, P., Schulze, P.-E., Syversen, F.*: Sources of microplastics-pollution to the marine environment. <http://www.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M321/M321.pdf>. Eingesehen am 06.12.2016.
- [15] *MSFD GES Technical Subgroup on Marine Litter: Marine litter: Technical recommendations for the implementation of MSFD requirements, EUR (Luxembourg, Online) 25009, Publications Office, Luxembourg* (2011).
- [16] *Sulaiman, S., Yamato, S., Kanaya, E., Kim, J.-J., Koga, Y., Takano, K., Kanaya, S.*: Isolation of a novel cutinase homolog with polyethylene terephthalate-degrading activity from leaf-branch compost by using a metagenomic approach. In: *Applied and environmental microbiology* 78 (2012) Nr. 5, S. 1556–1562. doi:10.1128/AEM.06725-11.
- [17] *Umweltbundesamt: Grafik: Wie lange braucht der Müll im Meer um abgebaut zu werden?* https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/wie_lange_braucht_der_muell_um_abgebaut_zu_werden.pdf. Eingesehen am 06.12.2016.
- [18] *PET Cutin Hydrolase.* http://2012.igem.org/Team:UC_Davis/Project/Catalyst. Eingesehen am 16.02.2017.
- [19] *Förtsch, G., Meinholz, H.*: Handbuch betrieblicher Gewässerschutz, Springer Spektrum, Wiesbaden 2014.
- [20] *Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, umwelt.nrw.de: Gutachterliche Untersuchung / Recherche zu den technischen Möglichkeiten einer PCB-Elimination von Grubenwässern („PCB-Gutachten“).* <https://www.umwelt.nrw.de/fileadmin/redaktion/PDFs/umwelt/pcb-gutachten.pdf>. Eingesehen am 04.02.2017.
- [21] *Mintenig, S. M., Int-Veen, I., Loder, M. G. J., Primpke, S., Gerds, G.*: Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. In: *Water Research* 108 (2016) S. 365–372. doi:10.1016/j.watres.2016.11.015.
- [22] *Brinker, C. J., Scherer, G. W.*: Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, Boston 1990.
- [23] *Ebelmen:* Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether. In: *Annalen der Chemie und Pharmacie* 57 (1846) Nr. 3, S. 319–355. doi:10.1002/jlac.18460570303.
- [24] *Uhlmann, D. R., Zelinski, B. J. J., Wnek, G. E.*: Better ceramics through chemistry, Materials Research Society symposia proceedings, ISSN 0272-9172 32, Materials Research Society, New York 1984.
- [25] *Tu, Y., Peng, F., Adawy, A., Men, Y., Abdelmohsen, L., Wilson, D. A.*: Mimicking the Cell: Bio-Inspired Functions of Supramolecular Assemblies. In: *Chemical Reviews* (2015). doi:10.1021/acs.chemrev.5b00344.
- [26] *Crini, G.*: Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. In: *Progress in Polymer Science* 30 (2005) Nr. 1, S. 38–70. doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002.

- [27] Moreau, J. J. E., Pichon, B. P., Man, W. C.: Lamellar phenylene-bridged hybrid silicones. In: Composite Interfaces 11 (2005) Nr. 8-9, S. 609–616. doi:10.1163/1568554053148726.
- [28] Liu, L., Guo, Q.-X.: The Driving Forces in the Inclusion Complexation of Cyclodextrins. In: Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry 42 (2002) Nr. 1/2, S. 1–14. doi:10.1023/A:1014520830813.
- [29] Abraham, M. H.: Free energies, enthalpies, and entropies of solution of gaseous nonpolar nonelectrolytes in water and nonaqueous solvents. The hydrophobic effect. In: Journal of the American Chemical Society 104 (1982) Nr. 8, S. 2085–2094. doi:10.1021/ja00372a001.
- [30] Buchwald, P.: Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins in the Framework of a Molecular Size-Based Model for Nonassociative Organic Liquids That Includes a Modified Hydration-Shell Hydrogen-Bond Model for Water. In: The Journal of Physical Chemistry B 106 (2002) Nr. 27, S. 6864–6870. doi:10.1021/jp025711t.
- [31] Herbort, A. F., Sturm, M. T., Fiedler, S., Abkai, G., Schuhen, K.: Alkoxy-silyl induced Agglomeration: A new Approach for the sustainable Removal of inert organic chemical Stressors (e.g. Polymers) from Wastewater. In: Polymer and Environment (2017) submitted.
- [32] Schuhen, K.: Anthropogenic Stressors in the Environment. In: GIT Labor-Fachzeitschrift 9-10 (2015) Nr. 19, S. 22–23.
- [33] Schuhen, K.: Funktionalisierte, strukturierte Materialien für sauberes Wasser. In: Nachrichten aus der Chemie 62 (2014) Nr. 7, S. 759–762.
- [34] Schuhen, K.: Hybridkieselsäurematerial, insbesondere zur Fixierung anthropogener Verunreinigungen aus einem aquatischen Umfeld Nr. WO2016166219 (A1), 2016.
- [35] Herbort, A. F., Schuhen, K.: A concept for the removal of microplastics from the marine environment with innovative host-guest relationships. In: Environmental Science and Pollution Research (2016) S. 1–5. doi:10.1007/s11356-016-7216-x.

Autoren

**Jun.-Prof. Dr. Katrin Schuhen**

(Korrespondenzautorin)
 schuhen@uni-landau.de
 Universität Koblenz-Landau |
 Institut für Umweltwissenschaften
 AG Organische und Ökologische Chemie
 Fortstraße 7 |
 D-76829 Landau in der Pfalz |
 www.wasserdreinull.de

**Carolin Hiller B. Sc. Biowissenschaften**

FuE@wasserdreinull.de

**Adrian Frank Herbort M. Sc.
Chemie/Umweltchemie**

FuE@wasserdreinull.de

**Michael Toni Sturm B. Sc.
Umweltwissenschaften**

FuE@wasserdreinull.de

SAVE THE DATE!

7. Praxistag

Wasserversorgungsnetze

18. Oktober 2017, Essen

www.praxistag-wasserversorgungsnetze.de

Appendix A.3

Herbort, A.F., Sturm, M.T., Fiedler, S., Abkai, G., Schuhen, K.: Alkoxy-silyl Induced Agglomeration: A new Approach for the Sustainable Removal of Microplastic from Aquatic Systems, *Polymer and Environment* (2018), veröffentlicht am 25.08.2018, DOI: 10.1007/s10924-018-1287-3



Alkoxy-silyl Induced Agglomeration: A New Approach for the Sustainable Removal of Microplastic from Aquatic Systems

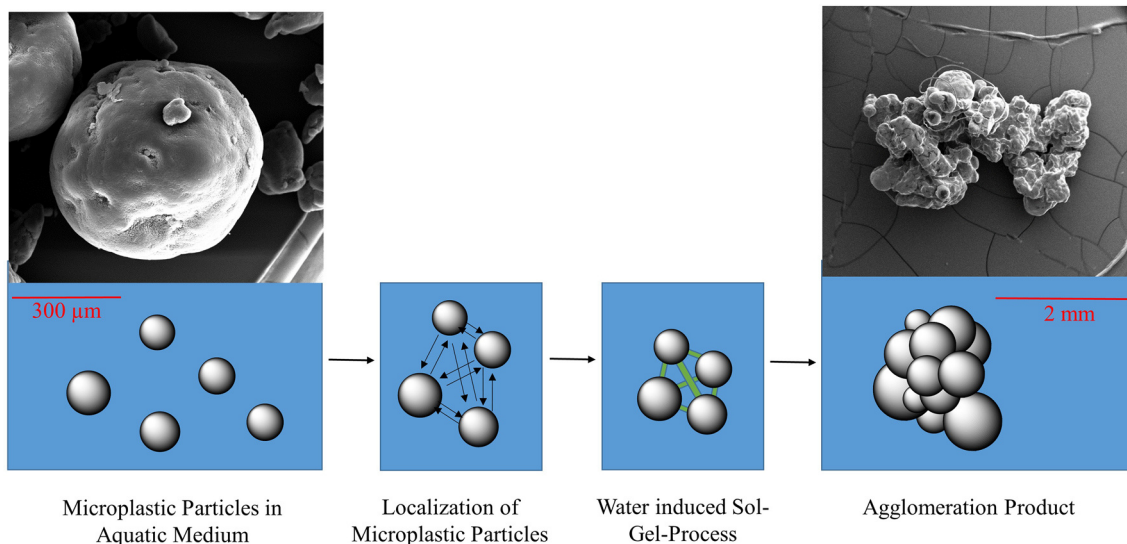
Adrian Frank Herbort¹ · Michael Toni Sturm¹ · Simone Fiedler¹ · Golnar Abkai¹ · Katrin Schuhen¹ 

Published online: 25 August 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

The substance class of inert organic-chemical stressors (IOCS) describes organic-chemical (macro-) molecules, which demonstrate a high level of persistence upon entry in the ecosystem, and whose degradation is limited. These synthetically produced organic-chemical macromolecules, which are often derived from the polymerization of different monomers, are, in the form of plastics, indispensable in the everyday world. They enter the environmental compartments and cause great damage due to primary (industry, cosmetic, washing of textile), and secondary (degradation) entry. If these particles get into aquatic systems, this has fatal consequences for the ecosystem such as the death of marine animals, or bioaccumulation. Wastewater treatment plants are reaching their limits and require innovative ideas for the sustainable removal of microplastic. This article examines a new approach to the removal of polymers from aquatic systems (lab scale) by using sol-gel induced agglomeration reactions to form larger particle agglomerates. These enlarged agglomerates can be separated much more easily from the wastewater, since they float on the water surface. Separation systems, e.g. sand trap can easily be used. A further advantage is that the agglomeration can be carried out completely independently of the type, size, and amount of the trace substance concentration as well as of the external influences (pH value, temperature, pressure). Thus, this new type of particle separation can not only be used in sewage treatment plants, but can also be transferred to decentralized systems (e.g. implementation in industrial processes).

Graphical Abstract



Extended author information available on the last page of the article

Keywords Microplastics · Wastewater treatment · Anthropogenic stressors · Sol–gel process · Alkoxy-silyl substituted precursor

Introduction

Since mass production in the 1940s, the amount of plastic produced has rapidly increased, and the tendency is continuing to grow [1, 2]. The numerous advantageous properties of these compounds, including plasticity, hardness, elasticity, breaking strength, temperature resistance, and heat deflection temperature as well as chemical stability, make plastics essential materials in almost every sector of industry [3]. If macromolecules such as polymers enter the environment, they are classified on the basis of their chemical behavior as inert organic-chemical stressors (IOCS).

Polymer particles (Table 1) undergo no holistic removal reactions with the existing technologies in wastewater treatment plants (e.g. flocculation, precipitation) [4]. Only small quantities (5%) of the microplastic particles are removed within the grease removal, or settle in the sewage sludge because of co-precipitation, and filtration effects [5–8]. The remaining particles are discharged with the wastewater, which leads to overall increased microplastic pollution close to sewage treatment plant outlets [9, 10]. As the sewage sludge is used as fertilizer, the settled particles also enter the environment [11].

Microplastic in Freshwater Environment

Freshwater covers only 0.8% of the earth surface and is only 0.01% of the world's water, but is the habitat for 6% of all described species. The ocean contains 10% of the described species, but covers 70% of the earth's surface, and contains 96% of the world's water. This is caused by the fact that freshwater ecosystems are more fragmented, and the oceans are one big connected system [15]. Also the density of sources is higher in freshwater systems, as they are often directly populated or close to populations, and have a much smaller total surface than the oceans. Despite their high ecological relevance and higher pollution potential, microplastic abundance, and its effects on freshwater systems, are considerably less investigated than in marine systems [16]. Microplastic particles have been detected in various rivers, lakes, and freshwater fish. All sampled

water bodies have been highly contaminated with microplastic. Maximum concentrations of up to 9000 particles/m³ have been found, exceeding the concentrations found in the subtropical gyres [17]. The non-standardized sampling, and detection methods as well as different units for the microplastic concentrations, make it difficult to compare the studies [18]. The most common polymer types found in the environment are polyethylene, polystyrene, and polypropylene. In addition, polyethylene terephthalate, polyvinyl chloride, polyester, and polyamide are often detected. The extent of microplastic pollution is influenced by different factors, and has a high spatial variability within the water bodies. There is a strong correlation between population density and plastic pollution [17, 19, 20]. Due to the lack of modern waste management, even less populated water bodies can contain high microplastic pollution [21, 22]. One main source of plastic pollution is plastic input from urban runoff [23]. Weather events with high amounts of rainfall and wind can lead to an increased plastic input [24]. Wastewater treatment plant effluents are important point sources of microplastic [25–27]. Plastic industry spills can also lead to high levels of plastic and microplastic pollution [28, 29]. As the microplastic is transported from rivers into lakes, lakes usually have higher plastic pollution at estuaries [20, 21]. Besides plastic input from different sources, also transport processes influence the abundance of microplastic particles in rivers and lakes. In rivers, slow flowing sections are sinks for plastic particles with higher densities than water [26, 27]. Wind directions and water currents also influence the plastic distribution [22, 30]. The concentration of plastic particles in lakes is also dependent on the surface/volume ratio of the lake [24]. For the microplastic pollution in fish, it is unclear whether there is a difference in the plastic abundance in pelagic, and benthic fish [31, 32].

Microplastic in Sewage Water

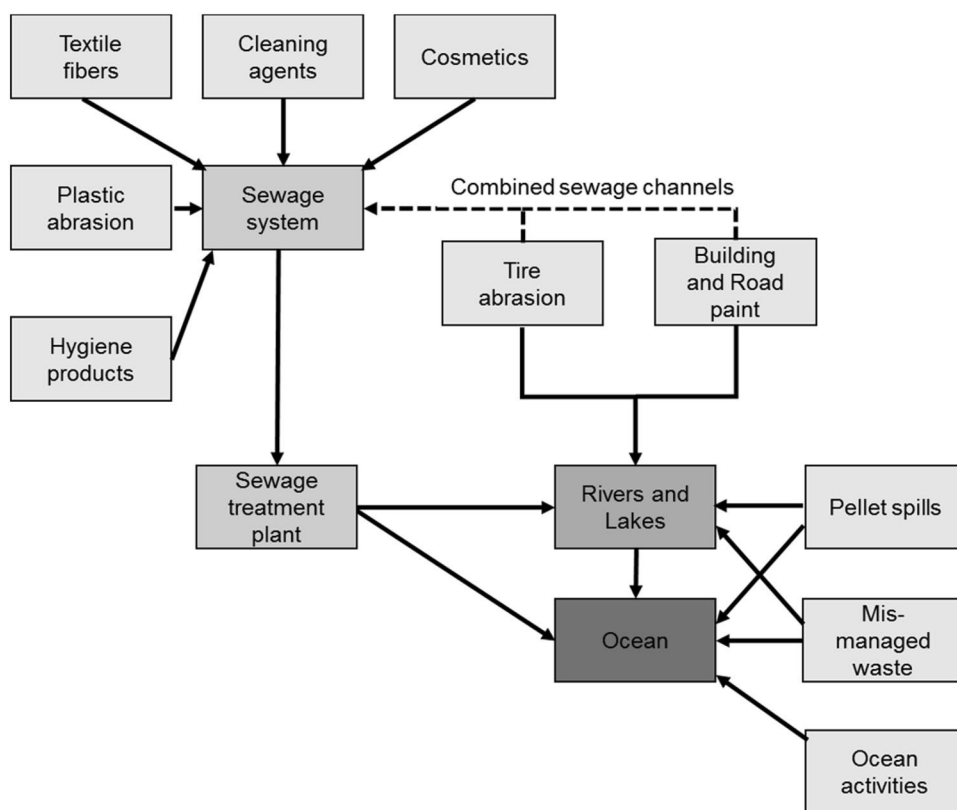
Microplastic particles can enter the environment via municipal and industrial sewage. In sewage treatment plants, 95–99% of the microplastic particles are removed within the grease removal, or settle in the sewage sludge [5–7]. The remaining particles are discharged with the wastewater, which leads to increased microplastic pollution close to sewage treatment plant outlets [9, 10]. As the sewage sludge is used as fertilizer, the settled particles also enter the environment [11].

Primary and secondary microplastic particles can enter the sewage from different sources (Fig. 1). Microplastic in personal care products and cleaning agents mainly consist

Table 1 Size classes of plastic particles

Size class	Particle size	Reference
Big microplastic	1–5 mm	[12]
Small microplastic	100 nm–1 mm	[12]
Nanoplastic	1–100 nm	[13, 14]

Fig. 1 Sources and pathways of plastic and microplastic [35]



of polyethylene, but also of polypropylene, and polystyrene. The average size is between 330 and 150 μm and the minimum size under 10 μm [33]. The estimated discharge in Germany is 500 t/year, and in Europe 8600 t in 2016 [34, 35]. The release of synthetic fibers from washing of textiles is another important source [9]. Textiles mainly consist of polyester (78%), followed by polyamide (9%), polypropylene (7%), and acrylic (5%). Up to 700,000 fibers can be released in one washing process [36]. Other sources are abrasion of common plastic products and polyvinyl alcohol from hygiene products [35, 37]. If there are no separate sewage channels for rainwater and sewage, additionally urban runoff containing tire abrasion, and plastic particles used in building and road paints enter the water cycle. An industrial source is abrasive powders and lost plastic pellets [38, 39]. A study in Switzerland determined a discharge of 200 g microplastic particles per day in the wastewater of a plastic producing company [39].

A study investigated the microplastic discharge of 12 sewage treatment plants in Baden-Württemberg, Germany [37]. Particles between 5 mm and 20 μm were analyzed with an FTIR microscope. The study found microplastic discharges ranging from 256 to 13,700 particles/ m^3 . The discharge from particles excluding fibers ranged from 86 to 8892 particles/ m^3 . They mainly consisted of polyethylene (30–70%), followed by polyvinyl alcohol, polyester, polyethylene, polystyrene, and polyamide in descending order. The discharge of

fibers ranged from 98 to 4808 fibers/ m^3 , which principally consisted of polyester. Polyamide and polypropylene fibers were found as well. The total discharge of microplastic particles per year, and sewage treatment plant would range from 93 million up to 14 billion estimated over the annual water discharge. Analysis of sewage sludge samples showed microplastic concentrations from 3224 to 24,129 particles/kg dry mass [5–7].

Considering the solid flow in the wastewater with regard to the microplastic load, it quickly becomes apparent that in this area, as well as in the area of other stressor types, it comprises a complex mixture of materials (PE, PP, PA, PS, etc.) [8]. In addition to the investigation of a holistic elimination solution, it is, therefore, absolutely essential not to examine compositions by means of single polymer analytics, but rather to develop a method which makes the complete detection of the entire particle load possible, in order to provide a basis for a comprehensive statement regarding the quality of the water. This will be described through the introduction of a cumulative parameter for polymers, the so called particle elimination index (PEI), together with the elimination concept illustrated here [40].

Through the increasing amount of anthropogenic stressors (e.g. pharmaceuticals, heavy metals, and/or plastic waste) in variable ranges from ng/L to $\mu\text{g/L}$ in the water cycle, sewage treatment plants are reaching their limits, which represents a great danger for the ecosystem [41, 42]. There are different

approaches to treat such micro-contaminants. However, current research activities primarily comprise the treatment of reactive organic-chemical stressors (e.g. pharmaceuticals). These can be degraded, or isolated from the water through activated carbon filtration, ozonization, ultrasonic treatment, and/or nano or reverse osmosis filtration. There is a need for action in case of highly contaminated water like it occurs in the industry, and in the area of microplastic removal, whereby this is not yet completely in the focus of the regulatory authorities. To date, only one sewage plant is known which applies final filtration with cloth filters as the fourth purification step. With that, it was possible in Oldenburg to reduce 97% of the total load (from 1131 to 29 microplastic particles, and fibers $1/m^3$) [37]. It is of importance that the sewage treatment plant in Oldenburg does not have a powdered activated charcoal (PAC) adsorption step. However, cloth filters have the disadvantage that these can also generate particle abrasion through mechanical stress, and therewith also microplastic in turn. Current existing filtration techniques can guarantee screenings up to $10\ \mu\text{m}$ (Table 2). Consequently, smaller particles are released into the environment unobstructed.

Filtrations with small particle sizes, on the other hand, require much more time, and are potentially quickly clogged. Thus, more costs are incurred through the additional time and maintenance efforts, which are passed on to the consumers.

The research and development work for the sustainable removal of IOCS from wastewater is based on the construction of polymer inclusion compounds [44]. In accordance with the principle of cloud point technology, which is known from the area of nanomaterial research, an innovative separation technology will be developed, which induces particle growth, and facilitates separation according to the state of the art [46–47].

Application of Alkoxy-silyl Containing Compounds for the Holistic Removal of Microplastic from Wastewater

In 1846, the manner in which liquid, colorless tetraethoxysilane (TEOS) is transformed into a transparent solid under the influence of humidity, from which SiO_2 can be obtained

by heating, was observed for the first time [48]. The exact description of these early observations contains all of the details which are known today under the term sol–gel process. At the same time, the Si–OR bond of the alkoxy compound is subject to hydrolytic splitting. During the subsequent condensation of the formed Si–OH groups, siloxane bonds arise, which, with the progress of the reaction, develop a three-dimensional solid state skeleton. A two-phase system of silicon dioxide, and the pores filled with solvent (e.g. THF, EtOH, etc.) results [50–51]. The macroscopic properties such as porosity and a specific surface as well as the degree and manner of cross-linking, or the molecular neighborhood are significantly influenced by the monomer silanes used in the sol–gel process, and by the selection of reaction conditions. Since the quality of the end product is strongly influenced by the reaction conditions such as pH value in the Sol, molar Si– H_2O ration, type and concentration of the solvent and temperature, comparisons and claims regarding structure, and property relationships are difficult [52]. In the case of inorganic–organic hybrid gels, there are many possibilities to steer the aggregation and condensation process by means of weak intermolecular forces (e.g. hydrogen bridge bonds, dipole–dipole interactions, etc.), and to achieve defined nanostructures. If the sol–gel process is performed, using templates (molecules, aggregates, etc.), a consistently structured hybrid silica gel results. In this context, there is also talk of so called surfactant templates [53]. In addition, in the case of hybrid silica gels, it is possible to specifically incorporate functional groups, or ligands. Such systems are extensively used in optically active materials, as corrosion protection, in sensor and medical technology [55–56]. At the molecular level, the sol–gel process can be described for silicon alkoxides through hydrolysis and condensation, which take place partially simultaneously and in competition. Hydrolysis as well as condensation can be represented as bimolecular nucleophilic substitution reactions. The mechanism differs according to the type of the catalyst used. Acids (H^+), bases (OH^-), or nucleophilic agents (F^- , *N*-methylimidazole, etc.) can serve as catalysts [57]. Since the acidity of the protons in the remaining silanol groups is increased (the less acidic SiOH groups are consumed during the condensation) through the resulting siloxane formation, the base-catalyzed condensation mainly takes place between

Table 2 Properties of different filtration techniques [43]

Particle size (μm)	Specific weight	Procedure	Expected separation performance (%)
> 10	> 1000 kg/m^3	Sedimentation with lamellae	> 80
≥ 10	No limits	Micro-screening/disk filters	90–99
≥ 10	No limits	Micro-screening/drum filters	90–99
2–10	No limits	Continuous sand filtration	95–99.9

large, highly condensed species with relatively acidic SiOH groups and monomers, a result of which strongly branched, dense polymers arise [51, 58].

Materials and Methods

General Information and Techniques

The syntheses of the molecular precursors were carried out under a nitrogen atmosphere by using a vacuum line and Schlenk techniques. GUR 4150 UHMW-PE particles are provided by Celanese Corporation. Additionally needed chemicals are purchased from aber GmbH in Karlsruhe (Germany) (Table 3).

Environmental scanning electron microscope (ESEM) images were taken from hybrid silica gels (sample size up to 3 mm) using a FEI Quanta 250 ESEM (FEI Company, Hillsboro, United States) under low vacuum with chamber pressures between 60 and 80 Pa. To produce good quality images, a large-field detector (LFD) was used with an acceleration voltage between 7 and 20 kV. The IR spectra were measured with FTIR Nicolet iS10 (Thermo, Dreieich, Germany), and FTIR Nicolet iS5 (Thermo, Dreieich, Germany). Additionally, IR spectra were recorded on VARIAN FT-IR 630 with ATR pike (4000–400 cm^{-1}). Melting points were determined on a digiMelt electrothermal apparatus from Scientific Instruments GmbH, and are uncorrected. The ^1H , ^{13}C NMR and ^{29}Si NMR of Vitamin C derivatives were obtained as [D6]DMSO solutions, and were recorded on Varian Inova 500 spectrometer. All chemical shifts are reported downfield

Table 3 Overview of used chemicals (purchased from aber GmbH, Karlsruhe/Germany)

Name	CAS. No.
1,2-Dimethoxyethane	110-71-4
3-Aminopropyltriethoxysilane	919-30-2
3-Ureidopropyltrimethoxysilane (97%)	23843-64-3
Acetone	67-64-1
Allyl bromide	106-95-6
Ammoniumfluoride	12125-01-8
Ascorbic acid	50-81-7
Dichloromethane	75-09-2
Ethanol	64-17-5
Hydrochloric acid	7647-01-0
<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylmethylenediamine	51-80-9
Potassium carbonate	584-08-7
Sodium hydroxide	1310-73-2
Terephthalic acid (98%)	100-21-0
Terephthaloyl dichloride	100-20-9
Triethoxysilane	998-30-1

from standards. The ^1H , ^{13}C NMR and ^{29}Si NMR spectra of alkoxy-silyl derivatives were recorded on Bruker DRX200, Bruker Advance II 400, or Bruker Advance III 600 (with QNP-Cryo-Probe) NMR spectrometers, respectively. Chemical shifts are given relative to the ^1H NMR signal of the residual THF (δH ppm) for solutions in [D8]THF. Chemical shifts in the ^{13}C NMR spectra are given relative to the central signal of the solvent (δC ppm) for solutions in [D8]THF.

Synthesis of (R)-5-((S)-1,2-dihydroxyethyl)-3-hydroxy-4-(3-(triethoxysilyl)pro-poxy)furan-2(5H)-one (I)

Under a nitrogen blanket (R)-4-(allyloxy)-5-((S)-1,2-dihydroxyethyl)-3-hydroxyfuran-2(5H)-one (**A**) (5.68 g, 26.3 mmol), and 1,2-dimethoxyethane (6.5 ml) are charged to a 100 ml reaction flask. The reaction mixture is heated to 90 °C. At 90 °C Karstedt's catalyst 2 wt% (11.3 μl , 20 ppm of Pt) is added followed by the slow addition of triethoxysilane (4.45 g, 26.3 mmol). An exothermic reaction can be observed and, finally, reaction crude is held at 100 °C for 30 min. After removing the solvent by means of a vacuum, a crystalline solid has been obtained (9.3 g, Yield: 93%). IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3464$ (OH), 1787 (C=O), 1070 (Si–O).

Preparation of (R)-5-((S)-1,2-dihydroxyethyl)-3-hydroxy-4-(3-(triethoxysilyl)pro-poxy)furan-2(5H)-one hybrid silica (II)

In a 250 ml flask, **I** (0.5 g, 1.32 mmol), 50 ml ethanol and 25 ml DI water are placed, and heated to 80 °C. Subsequently, 2.5 ml NaOH (5 mmol, 2 M) is added. A white solid is formed. After the reaction on RT has been brought, this is filtered and rinsed with water. After the raw product has been dried at 80 °C in the drying chamber, **II** is present as a white, voluminous, porous powder (0.28 g, Yield: 80%). IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3464$ (OH), 1787 (C=O), 1009 (Si–O–Si).

Synthesis of 1,3,5-Tris(3-triethoxysilyl)propyl)-1,3,5-triazinane (III) [59]

In a heated and with nitrogen rinsed three-necked flask, (0.24 g, 2.38 mmol) *N,N,N',N'*-tetramethylmethylenediamine in toluene is added, and offset with 3-aminopropyltriethoxysilane (1.58 g, 7.13 mmol). The reaction solution is heated to reflux and the resulting water is removed by means of a water separator. After the removal of the solvent, the product is present in the form a viscous liquid (1.58 g, Yield: 95%). N20/D1.447. ^1H NMR (CDCl_3): 0.55, m, 2H; 1.15, t, 3J = 7.8 Hz, 9H; 1.52, m, 2H; 2.35, m, 2H; 3.23, b, 2H; 3.75, q, 3J = 7.8 Hz, 6H. ^{13}C NMR (CDCl_3): 7.95, 18.24, 20.90, 55.78, 58.25, 74.601. ^{29}Si -NMR (CDCl_3): –44.98 ppm.

Preparation of 1,3,5-Tris(3-(triethoxysilyl)propyl)-1,3,5-triazinane hybrid silica (IV)

In a 250 ml two-necked flask, **III** (100 mg, 0.14 mmol), 50 ml ethanol and 100 ml DI water are added. The reaction solution is heated to 80 °C and offset with 0.1 ml NaOH solution (0.2 mmol, 2 M). The resulting cloudy solution is stirred for a further 12 h at 80 °C. Subsequently, the stirring is ceased and, within 7 days, a white precipitation arises from the cloudy solution. After the reaction on RT has been brought, this is filtered and rinsed with water, and acetone. After the raw product has been dried in the drying chamber at 80 °C, **IV** is present as a white, voluminous, porous powder (41.05 mg, Yield: 80%). IR (ATR): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1094$ (–Si–O), 1009 (Si–O–Si).

Synthesis of N¹,N⁴-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)terephthalamide (V) [61–62]

Under a nitrogen blanket, 3-Aminopropyltriethoxysilane (2.17 g, 9.84 mmol) is added to a Terephthaloyl chloride (1 g, 4.92 mmol) solution in THF. Subsequently, 5 ml NaOH (10 mmol, 2 M) is added and the reaction mixture keeps stirring for 48 h. After removing the solvent at 40 °C/< 1 mmHg, the residue is treated with DI water. After filtration and drying over nitrogen flow, a slightly yellow solid (**V**) is obtained (2.81 g, Yield: 80%). m.p. > 260 °C; IR (KBr pellet): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2934$ (NH), 1653 (C=O); elemental analysis calculated (%) for C₂₆H₄₈N₂O₈Si₂: C 54.51, H 8.45, N 4.89; found: C 41.69, H 5.72, N 6.74.

Preparation of N¹,N⁴-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)terephthalamide hybrid silica (VI) [60, 61]

In a typical synthesis, **V** (9.95 g, 17.4 mmol) is dissolved in 150 ml THF in a 500 ml round bottomed flask. As soon as 200 ml DI water is added, a white precipitate appeared. The mixture is equipped with a reflux condenser, and dipped in an oil bath at 80 °C. The solution is then adjusted to pH 3–4 by the addition of 20 ml of an aqueous solution of HCl (20 mmol, 1 M), and slowly cooled to room temperature after 2 h of refluxing. The molar ratio of the mixture is the following: ATS/H₂O/THF/HCl 1:20:15:2. The resulting white solid is filtered and washed successively with water (4.88 g, Yield: 82%). m.p. > 260 °C; IR (KBr pellet): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3327$ (NH), 1630 (C=O), 1555 (NH), 1109 (Si–O–Si), 1015 (Si–O–Si).

Synthesis of N¹,N⁴-bis(3-(trimethoxysilyl)propyl)carbamoyl)terephthalamide (VII) [61]

3-Ureidopropyl-trimethoxysilane (2.18 g, 9.84 mmol) is added to a Terephthaloyl chloride (1 g, 4.92 mmol) solution

in THF under a nitrogen blanket. Subsequently, 5 ml of NaOH (10 mmol, 2 M) are added and the reaction mixture is held stirring for 48 h. After removing the solvent at 40 °C/< 1 mmHg, the residue is treated with DI water. After filtration and drying over nitrogen flow, a slight yellow solid is obtained (5.66 g, Yield: 84%). m.p. > 260 °C; IR (KBr pellet): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3314$ (NH), 1724 (C=O), 1652 (C=O), 1550 (NH); elemental analysis calculated (%) for C₂₂H₃₈N₄O₁₀Si₂: C 41.88, H 6.11, N 8.49; found: C 41.77, H 5.43, N: 10.20.

Preparation of N¹,N⁴-bis(3-(trimethoxysilyl)propyl)carbamoyl)terephthalamide hybrid silica (VIII) [61]

In a typical synthesis, **VII** (10 g, 17.4 mmol) is dissolved in 150 ml THF in a 500 ml round bottomed flask. As soon as 200 ml DI water is added, a white precipitate appears. The mixture is equipped with a reflux condenser, and dipped in an oil bath at 80 °C. The solution is then adjusted to pH 3–4 by the addition of 20 ml of an aqueous solution of HCl (20 mmol, 1 M), and slowly cooled to room temperature after 2 h of refluxing. The molar ratio of the mixture is the following: UTS/H₂O/THF/HCl 1:20:15:2. The resulting white solid is filtered and successively washed with water. Careful drying at 110 °C of the gel for 6 h leads to a white powder. Alternatively, **VIII** can be synthesized by using a molar ratio as follows: **VII**/H₂O/THF/NaOH 1:100:100:20 and adjusting the solution to pH 12 by the addition of a 2 M NaOH solution instead of HCl (6.61 g, Yield: 87%). m.p. > 260 °C; IR (KBr pellet): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3455$ (NH), 3326 (NH), 1652 (C=O), 1635 (C=O), 1560 (NH), 1109 (Si–O–Si), 1015 (Si–O–Si).

Extraction of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene (UHMW-PE) with II, IV, VI, VIII

UHMW-PE (1 g, 1×10^{-4} mmol) is offset with 100 mg of **II**, **IV**, **VI**, or **VIII** and suspended in 200 ml H₂O/EtOH (1:1). Subsequently, heated to 80 °C and 0.1 ml NaOH (1 mmol, 2 M) is added. A white coarse powder is obtained in each extraction. IR (KBr pellet) of **PE/VIII** (Example): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3440$ (N–H), 1652 (C=O), 1640 (C=O), 1107 (Si–O–Si), 1024 (Si–O–Si).

Results and Discussion

Bioinspired molecules are deliberately engineered materials, which alone, or as part of complex systems, steer the course of certain processes through the control of interactions with components of living systems. Interfaces between biomaterials and, e.g., cells/tissues, play a special role in the research and application of biomaterials, but the utilization of the effects induced through biomaterials in wastewater

sanitation, and drinking water preparation is also moving into the focus of scientists more and more [63]. Through the advancement of materials science, it is becoming increasingly possible to make persistent molecules accessible for a natural or induced route of degradation through targeted reactions with bioinspired backbone molecules, and to implement these routes also in wastewater sanitation and drinking water preparation. The concept of Herbert and Schuhen is based on a three-step synthesis [44]. In the course of the work on backbone molecules, this principle has been simplified and revised in terms of the criteria of resources, and economic efficiency.

The adapted concept now only comprises two synthesis steps: A so called localization and fixation unit is constructed. The capture unit (IU) addressed in the concept by Herbert and Schuhen is omitted [44].

The working basis is premised on the hypothesis that Van der Waals interactions with short ranges, and localized hydrophobic interactions between precursors, and/or material and the IOCS to be connected can induce fixation through the formation of an inclusion compound with particle growth [64, 65]. These inclusion compounds are, as a rule, all the more stable, the better the cavity is filled by the guest molecule [66]. Through the addition of ecotoxicologically irrelevant coagulation and inclusion units, it is possible to initiate a molecular self-organization with the hydrophobic stressors in an aggregation process induced by water [61]. It results in adhesive particle growth around the polymer particles, and between particles. Subsequently, the polymer extract can be separated from aquatic media through simple, and cost-effective filtration processes (e.g. sand trap) [44, 61].

Moreau et al. also show that functionalized hybrid materials consisting of organic and inorganic elements, and their molecular alkoxy-silyl-substituted precursors have special characteristics, such as preorganization [60].

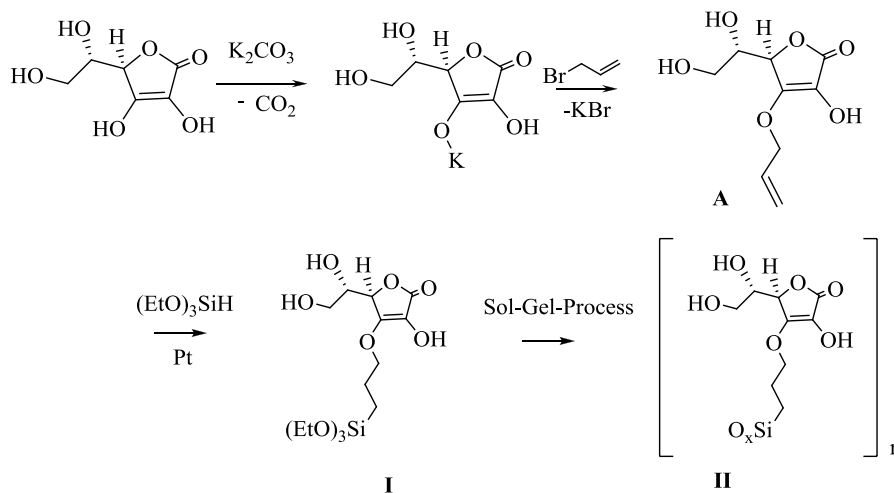
This can be exploited for the targeted removal of IOCS. Through inorganic-chemical structure enhancers and variable functionalities, it is possible to react flexibly to the complex wastewater matrix. If a bioinspired organic spacer with a high carbon component is selected for the sol-gel process, an IOCS-loaded solid, which is ecologically harmless, will be formed within the water-induced reaction [67]. Among other things an alkoxy-silyl functionalized vitamin C derivative (**I**), a trialkoxysilyl functionalized triazinane derivative (**III**) as well as a bisamidyl (**V**), or biscarbamoyl (**VII**) functionalized phenyl derivative could be synthesized (Schemes 1, 2, 3 and 4) as bioinspired precursors. Subsequently, the hybrid silica gels obtained were characterized with regard to their molecular structure, particle composition, and capacity to form inclusion compounds.

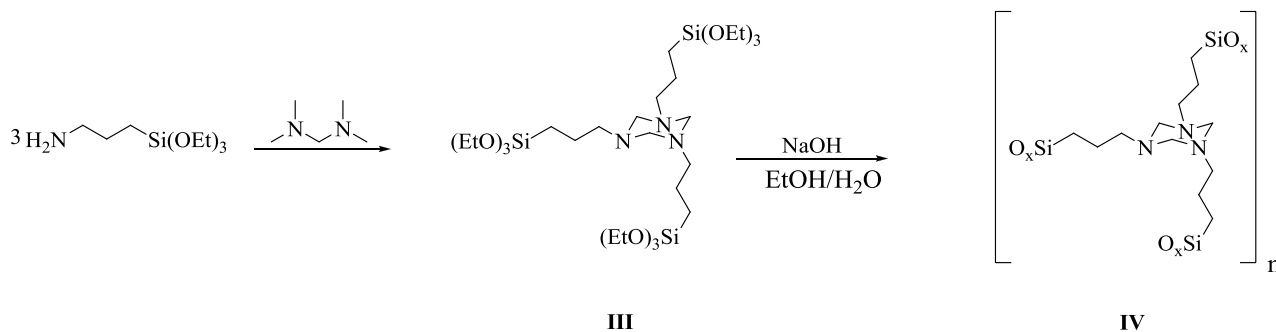
Ascorbic acid derivative **A** was alkoxy-silanated with triethoxysilane in accordance with the synthesis regulation of Tahir et al. [68] (Scheme 1) and, subsequently, implemented in the sol-gel process.

ESEM images show that in the case of the hybrid silica gel produced through the sol-gel process (**II**), it involves a partially structured inorganic-organic hybrid (Fig. 2). Particle sizes of up to 500 μm were obtained. This material demonstrated a heterogeneous composition due to the too high amount of C:Si (thermogravimetric analysis (TGA): C. 33.98%, Si: 8.76%), which makes the reproducibility of the sol-gel process difficult.

As additional potential localization units, the substance class of the triazinanes has been identified. The advantage of these structures is that they exhibit a preorganization through the rigid N-C structure already in the form of the molecular precursor and, in addition to an inclusion compound for hydrophobic guests, the existing nitrogen units in the framework structure also make chelation of heavy metals possible (Scheme 2) [59, 69].

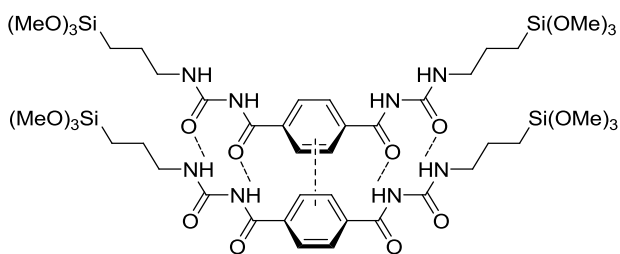
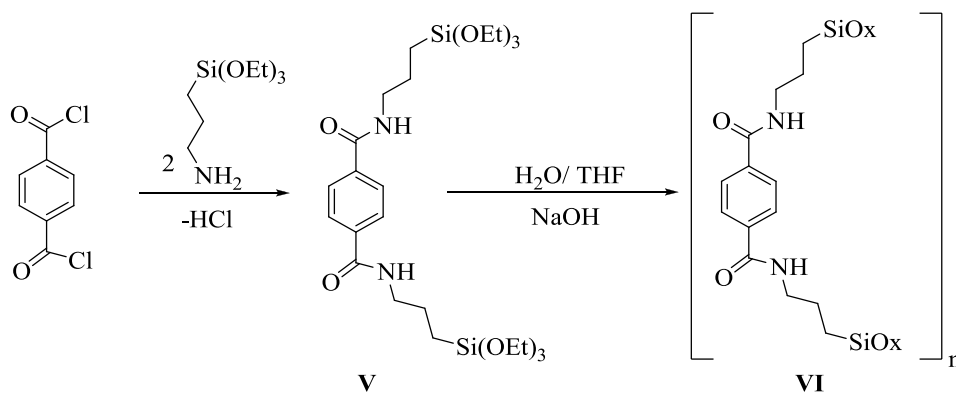
Scheme 1 Reaction scheme for the synthesis of alkoxy-silyl functionalized ascorbate derivative (**I**) and sol-gel product (**II**)





Scheme 2 Reaction scheme for the synthesis of trialkoxysilyl functionalized triazacyclohexane precursor (**III**) and sol-gel product (**IV**) [59, 69]

Scheme 3 Synthesis of **V** through the implementation of terephthalic acid dichloride with (3-Aminopropyl) triethoxysilane and subsequent hydrolysis to **VI** [62]



Scheme 4 Synthesis of **VII** and subsequent sol-gel process for the formation of **VIII** [60, 61]

The ESEM images of **IV** (Fig. 3) confirm the assumption that, due to the molecular preorganization in the hybrid material, there is a finer structure (staff-like with a particle size of 60 μm). The hydrophobic parts in **IV** are more readily accessible for the formation of interactions to microplastic particles.

In the course of the research activities, two further precursors could be synthesized with **V** and **VII**, which were stabilized through additionally induced interactions (Schemes 3 and 5). Between the planar phenyl rings act intermolecular π - π -interactions [60]. Moreover, regular spacing occurs between the urea groups, and hydrogen bridge bonds can form between the molecules (Scheme 3).

This preorganization process leads to an arrangement of the molecules prior to the condensation, and generates a three-dimensional network with a lamellar structure [60]. Therefore, suitable precursors allow a targeted design and functional design of the material.

The ESEM examinations of **VI** show, in comparison to **VIII**, a cubic or rod-shaped structure without cavities (Fig. 4). For both hybrid materials (**VI** and **VIII**) self-organized networks in a tubular structure (**VIII**) in the form of long needles (Fig. 5) could be detected. Upon closer observation, it is clear that the core of these needles consists of a cavity. This on average approx. 1.5–2 μm wide cavity is possible for the localization and inclusion of small, mobile molecules, which are localized through hydrogen bridge bonds. The interlamellar distance of hybrid silica gels (e.g. **V** 21.1 \AA) is longer than the observed distance for the corresponding bridged silsesquioxane (e.g. **VI** 19.6 \AA) [60]. The hydrolysis and subsequent condensation reaction of the reactive alkoxy functions may be responsible for the shorter fin spacing. In addition, it is likely that the formation of this additional siloxane bridge causes a deformation of the ordered molecules in the material [60]. The additional intermolecular hydrogen bonds of **VII** compared to **V** lead to a preorganization effect, which are additionally responsible for

Fig. 2 ESEM images of **II** at the magnifications 500 μm (left) and 20 μm (right)

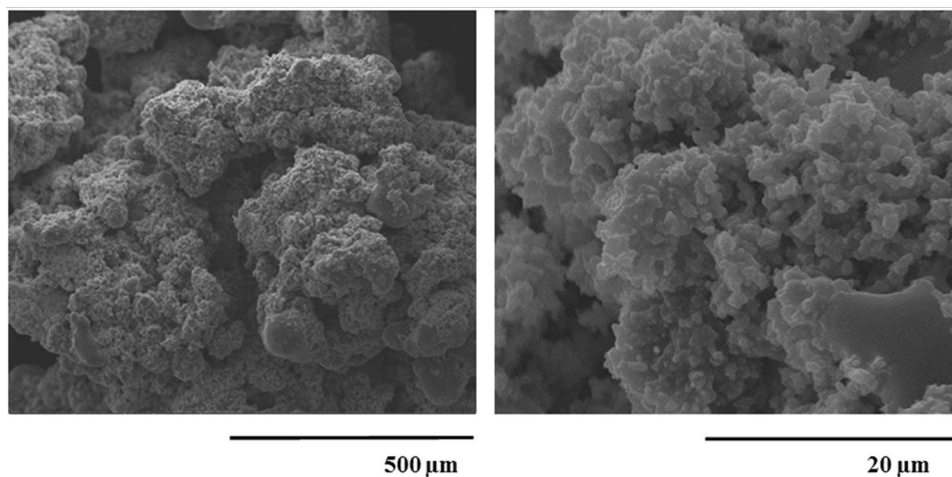
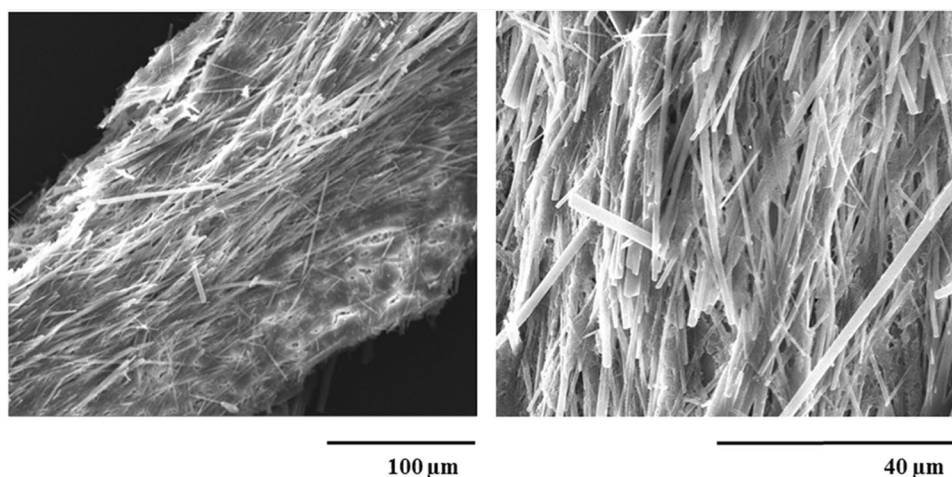
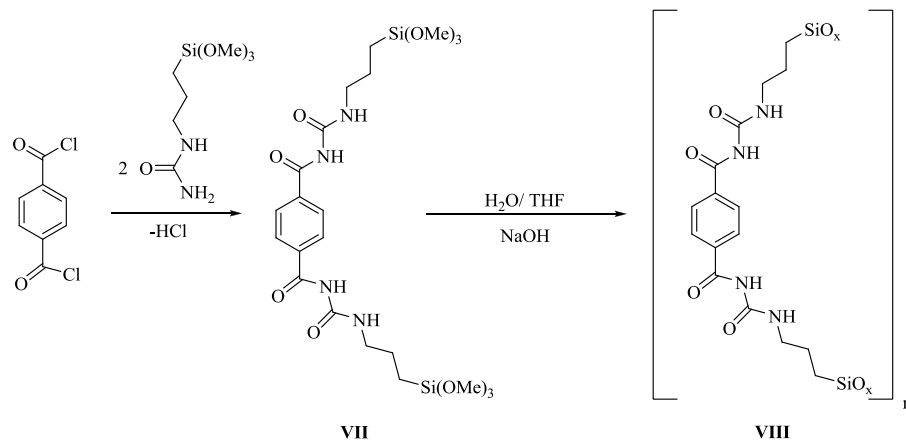


Fig. 3 ESEM images of **IV** at the magnifications 100 μm (left) and 40 μm (right)



Scheme 5 Hydrogen bond and π - π -interactions of **VII**



the formation of the observed cavities such as the before mentioned shortened interlamellar distance.

The implementation reactions of the molecular precursors (I, III, V and VII) as well as the hybrid silica gels (II, IV, VI, VIII) were conducted with GUR© 4150 (density: 930 kg/m^3 ; linear polyolefin resin in powder form with a

molecular weight of approximately 9.2×10^6 g/mol [70]), a commercially available ultra-high molecular weight polyethylene (UHMW-PE). For a better comparison of the start materials with the products, in addition to IR images, ESEM pictures were also made of all substances used. In the IR spectrum of the UHMW-PE, the characteristic vibrations

(bond stretching vibrations $\tilde{\nu}_{\text{CH}} = 2920$ and $\tilde{\nu}_{\text{CH}} = 2855$ as well as the deformation vibrations at $\delta_{\text{CH}} = 1472$ and $\delta_{\text{CH}} = 1462$) could be assigned in the extracted products. The ESEM images show the surface quality of the UHMW-PE (Fig. 6 left).

In the course of the examinations of the fixation capacity of UHMW-PE particles on the hybrid silica gels (**II**, **IV**, **VI** and **VIII**), it could also be observed that at a ratio of 10:1 (polymer: localization molecule) for **VI**, in addition to particle growth, also an implementation reaction took place upon the application of **VI**. This is confirmed by the change to the

Fig. 4 ESEM examination of **VI** at the magnifications 30 μm (left) and 10 μm (right)

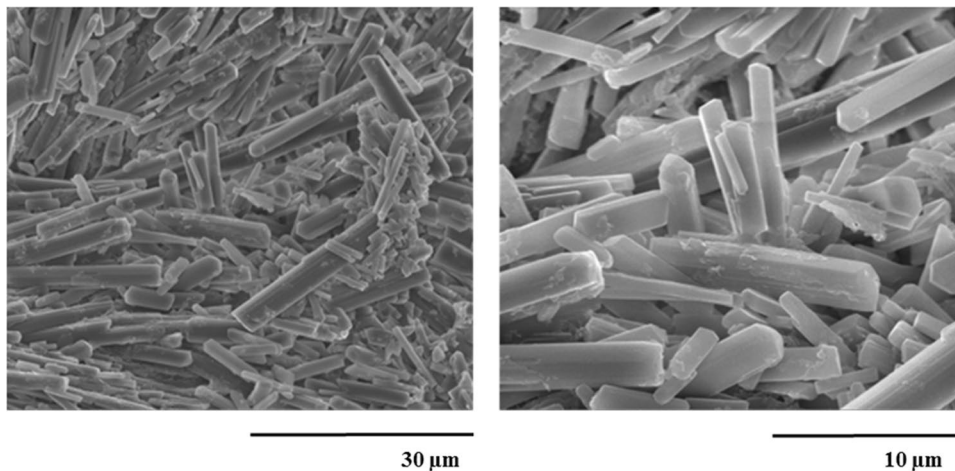


Fig. 5 ESEM images of **VIII** at the magnifications 10 μm (left) and 5 μm (right)

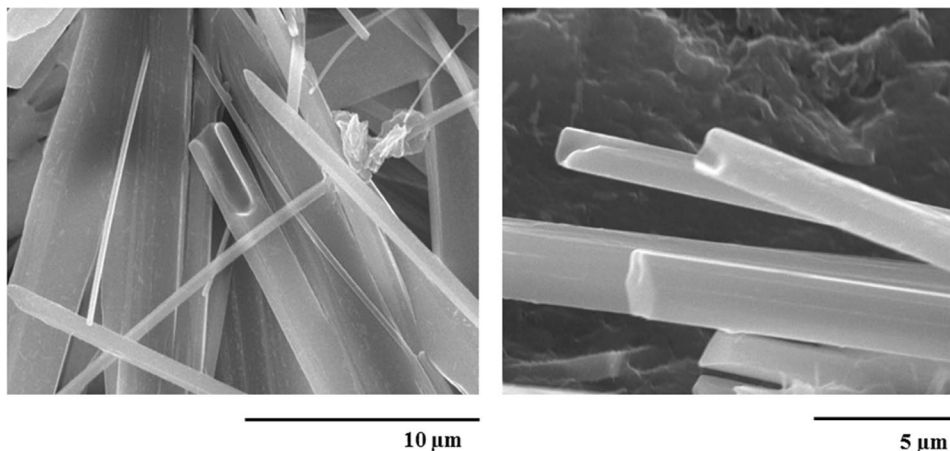


Fig. 6 ESEM images UHMW-PE at 300 μm (left), after the formation of agglomerates of UHMW-PE with **VIII** at 2 mm (right)

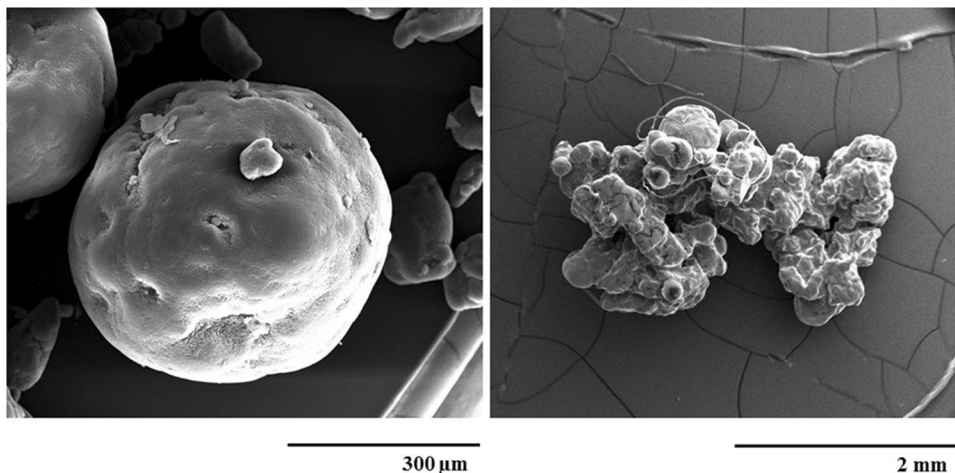


Table 4 Summary of the results from the examinations of bioinspired molecules

	Vitamin C (II)	TAC (IV)	ATS (VI)	UTS (VIII)
Pore size and volume	+	++	++	+++
Induced interactions	+	++	++	+++
Molecular preorganization of the precursor	+	++	++	+++
Volume increase	+	++	++	+++
Reduction capacities for UHMW-PE	> 70%	> 84%	> 90%	> 95%
Filtration possibilities	+	++	++	+++

structure (confirmed: microscopic level ESEM, molecular level IR). Since the UHMW-PE particles, prior to the reaction, exhibit an average size of 100 μm and the needles of VIII a length of 100 μm , a particle size increase of 666% (larger volumes are possible) could be observed (Fig. 6 right). For VI similar values could be determined, IV and II showed a high level of fragmentation, which leads to the fact that these compounds are unsuitable for the desired application area in wastewater sanitation.

From the data obtained (especially ESEM and IR), it is evident that VIII is the most suitable precursor for the binding of IOCS (here UHMW-PE) (Table 4). In addition to a localization of hydrophobic particles, particle growth could also be induced by means of adhesion. This is underpinned through the existing strong preorganization, and the resulting large pore volumes in the hybrid material. It could be demonstrated that particle growth can be induced, which can be applied as the basis for the development of new extraction technologies for the wastewater sanitation. In further studies, the technical implementation and the consideration of economic efficiency as well as optimization processes will be in focus.

Conclusion

The examinations confirm the hypothesis that it is possible to agglomerate, include, and finally remove inert organic-chemical stressors such as microplastic particles from wastewater. The bioinspired pre-organized hybrid silica gel-based precursors provide varyingly good extraction results, which are dependent on the molecular structure (characteristic of the molecular organization in the precursor and hybrid silica gel). Through bioinspired alkoxy-silyl, functionalized molecules act as adhesion reagents between the microplastic particles such as PE and PP. Through a sol–gel process, an agglomerate is formed, which corresponds to 666 times the volume of the original particle and can, subsequently, be removed from the wastewater by means of cost-effective separation methods (e.g. sand trap).

Acknowledgements The research projects of Wasser 3.0 (<http://www.wasserdreinull.de>) are conducted by means of the financial support

by the German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy (KF3147102RH4) through the provision of ZIM (Central Innovation Program for SME) project funds. The enterprise abcr GmbH (<http://www.abcr.de>) from Karlsruhe (GERMANY) is directly involved in the project as an industrial partner for the material science scale-up. IR spectra are provided by SAS Hagmann (<http://www.sas-hagmann.de>) from Horb am Neckar (GERMANY). NMR spectra are additionally provided by University of Heidelberg's research group of Prof. Dr. Markus Enders (GERMANY).

References

1. PlasticsEurope (2013) Plastics—the Facts 2013—An analysis of European latest plastics production, demand and waste data. http://www.plasticseurope.org/documents/document/20131014095824-final_plastics_the_facts_2013_published_october2013.pdf. Accessed 02 Mar 2017
2. PlasticsEurope (2016) Plastics—the Facts 2016—An analysis of European plastics production, demand and waste data. http://www.plasticseurope.org/documents/document/20161014113313-plastics_the_facts_2016_final_version.pdf. Accessed 02 Mar 2017
3. Andrady AL (2011) Microplastics in the marine environment. *Mar Pollut Bull* 62(8):1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
4. Förtsch G, Meinholz H (2014) *Handbuch betrieblicher Gewässerschutz*. Springer, Wiesbaden
5. Heinonen M, Talvitie J (2014) Preliminary study on synthetic microfibers and particles at a municipal waste water treatment plant. Baltic Marine Environment Protection Commission, Helsinki
6. Magnusson K, Nören F (2014) Screening of microplastic particles in and downstream a wastewater treatment plant. IVL Swedish Environmental Research Institute, Stockholm
7. Murphy F, Ewins C, Carbonnier F et al (2016) Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment. *Environ Sci Technol* 50(11):5800–5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>
8. Mintenig SM, Int-Veen I, Loder MGJ et al (2016) Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Res* 108:365–372. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>
9. Browne MA, Crump P, Niven SJ et al (2011) Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environ Sci Technol* 45(21):9175–9179. <https://doi.org/10.1021/es201811s>
10. Estahbanati S, Fahrenfeld NL (2016) Influence of wastewater treatment plant discharges on microplastic concentrations in surface water. *Chemosphere* 162:277–284. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.083>

11. Rochman CM, Kross SM, Armstrong JB et al (2015) Scientific evidence supports a ban on microbeads. *Environ Sci Technol* 49(18):10759–10761. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03909>
12. MSFD GES Technical Subgroup on Marine Litter (2011) Marine litter: Technical recommendations for the implementation of MSFD requirements. EUR (Luxembourg. Online), vol 25009. Publications Office, Luxembourg
13. Commission European (2011) Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU). *Off J Eur Union* L275:38–40
14. Duis K, Coors A (2016) Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: Sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. *Environ Sci Eur* 28(1):1240. <https://doi.org/10.1186/s12302-015-0069-y>
15. Dudgeon D, Arthington AH, Gessner MO et al (2006) Freshwater biodiversity: importance, threats, status and conservation challenges. *Biol Rev Camb Philos Soc* 81(2):163–182. <https://doi.org/10.1017/S1464793105006950>
16. Wagner M, Scherer C, Alvarez-Muñoz D et al (2014) Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. *Environ Sci Eur* 26(1):1977. <https://doi.org/10.1186/s12302-014-0012-7>
17. Wang W, Ndungu AW, Li Z et al (2016) Microplastics pollution in inland freshwaters of China: a case study in urban surface waters of Wuhan, China. *Sci Total Environ*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.213>
18. Eerkes-Medrano D, Thompson RC, Aldridge DC (2015) Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Res* 75:63–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>
19. Driedger AG, Dürr HH, Mitchell K et al (2015) Plastic debris in the Laurentian Great Lakes: a review. *J Great Lakes Res* 41(1):9–19. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2014.12.020>
20. Su L, Xue Y, Li L et al (2016) Microplastics in Taihu Lake, China. *Environ Pollut* 216:711–719. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.036>
21. Zhang K, Su J, Xiong X et al (2016) Microplastic pollution of lakeshore sediments from remote lakes in Tibet plateau, China. *Environ Pollut*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.048>
22. Free CM, Jensen OP, Mason SA et al (2014) High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. *Mar Pollut Bull* 85(1):156–163. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.001>
23. Horton AA, Svendsen C, Williams RJ et al (2016) Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK—Abundance, sources and methods for effective quantification. *Mar Pollut Bull*. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.004>
24. Fischer EK, Paglialonga L, Czech E et al (2016) Microplastic pollution in lakes and lake shoreline sediments—a case study on Lake Bolsena and Lake Chiusi (central Italy). *Environ Pollut* 213:648–657. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.012>
25. McCormick A, Hoellein TJ, Mason SA et al (2014) Microplastic is an abundant and distinct microbial habitat in an urban river. *Environ Sci Technol* 48(20):11863–11871. <https://doi.org/10.1021/es503610r>
26. Castañeda RA, Avlijas S, Simard MA et al (2014) Microplastic pollution in St. Lawrence River sediments. *Can J Fish Aquat Sci* 71(12):1767–1771. <https://doi.org/10.1139/cjfas-2014-0281>
27. Mani T, Hauk A, Walter U et al (2015) Microplastics profile along the Rhine River. *Sci Rep* 5:17988. <https://doi.org/10.1038/srep17988>
28. Lechner A, Keckeis H, Lumesberger-Loisl F et al (2014) The Danube so colourful: a potpourri of plastic litter outnumbers fish larvae in Europe's second largest river. *Environ Pollut* 188:177–181. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.006>
29. Zbyszewski M, Corcoran PL (2011) Distribution and degradation of fresh water plastic particles along the beaches of Lake Huron, Canada. *Water Air Soil Pollut* 220(1–4):365–372. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0760-6>
30. Imhof HK, Ivleva NP, Schmid J et al (2013) Contamination of beach sediments of a subalpine lake with microplastic particles. *Curr Biol* 23(19):R867–R868. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2013.09.001>
31. McGoran A, Clark P, Morrill D (2016) Presence of microplastic in the digestive tracts of European flounder, *Platichthys flesus*, and *European smelt*, *Osmerus eperlanus*, from the River Thames. *Environ Pollut* 220(Pt A):744–751. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.078>
32. Lusher AL, McHugh M, Thompson RC (2013) Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. *Mar Pollut Bull* 67(1–2):94–99. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.11.028>
33. Napper IE, Bakir A, Rowland SJ et al (2015) Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. *Mar Pollut Bull* 99(1–2):178–185. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.029>
34. Miklos D, Obermaier N, Jekel M (2016) Mikroplastik: Entwicklung eines Umweltbewertungskonzepts: Erste Überlegungen zur Relevanz von synthetischen Polymeren in der Umwelt. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau
35. Sherrington C, Darrah C, Hann S et al (2016) Study to support the development of measures to combat a range of marine litter sources. Report for European Commission DG Environment
36. Napper IE, Thompson RC (2016) Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: effects of fabric type and washing conditions. *Mar Pollut Bull*. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.025>
37. Mintenig S, Int-Veen I, Löder M et al (2014) Mikroplastik in ausgewählten Kläranlagen des Oldenburgisch-Ostfriesischen Wasserverbandes (OOWV) in Niedersachsen. Alfred-Wegener-Institut, Probenanalyse mittels Mikro-FTIR Spektroskopie. Final report for the OOWV Helgoland. http://schlicktown.stadt-media.de/wp-content/uploads/Abschlussbericht_Mikroplastik_in_Klaeranlagen-3.pdf
38. Gregory MR, Ryan PG (1997) Pelagic plastics and other seaborne persistent synthetic debris: a review of southern hemisphere perspectives. In: Alexander DE, Coe JM, Rogers DB (eds) *Marine debris*. Springer, New York, pp 49–66
39. Lechner A, Ramler D (2015) The discharge of certain amounts of industrial microplastic from a production plant into the River Danube is permitted by the Austrian legislation. *Environ Pollut* 200:159–160. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.019>
40. Herbert AF, Sturm MT, Hiller C et al (2017) Nano- und Mikroplastik – Braucht es eine komplizierte Einzelstoffdetektion bei der Gewässeranalytik? Umdenken mit dem Wasser 3.0 – PEI?! GIT Labor-Fachzeitschrift (03/2017): 32–35
41. Ternes T, Joss A (2006) Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management. IWA Publishing, London
42. Schwarzenbach RP, Escher BI, Fenner K et al (2006) The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 313(5790):1072–1077. <https://doi.org/10.1126/science.1127291>
43. Nordic Water (2016) Mikroplastik—eine unsichtbare Gefahr. <http://www.spurenstoffelimination.de/index.php/produkte/dynadisc-scheibenfilter/13-mikroplastik>. Accessed 06 Dec 2016
44. Herbert AF, Schuhen K (2017) A concept for the removal of microplastics from the marine environment with innovative host-guest relationships. *Environ Sci Pollut Res Int* 24(12):11061–11065. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7216-x>
45. Melnyk A, Namieśnik J, Wolska L (2015) Theory and recent applications of coacervate-based extraction techniques. *TRAC*

- Trends Anal Chem 71:282–292. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.03.013>
46. Samaddar P, Sen K (2014) Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *J Ind Eng Chem* 20(4):1209–1219. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.033>
 47. Mukherjee P, Padhan SK, Dash S et al (2011) Clouding behaviour in surfactant systems. *Adv Colloid Interface Sci* 162(1–2):59–79. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.005>
 48. Ebelmen I (1846) Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether. *Ann Chem Pharm* 57(3):319–355. <https://doi.org/10.1002/jlac.18460570303>
 49. Brinker CJ, Scherer GW (1990) Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, Boston
 50. Lu Y (2006) Herstellung mesoporöser Materialien mithilfe von Tensid-Templaten: Von anorganischen über hybride zu organischen Strukturen. *Angew Chem* 118(46):7826–7829. <https://doi.org/10.1002/ange.200602489>
 51. Moreau JJE, Pichon BP, Wong Chi M, Man et al (2004) A better understanding of the self-structuring of bridged silsesquioxanes. *Angew Chem* 116(2):205–208. <https://doi.org/10.1002/ange.200352485>
 52. Uhlmann DR, Zelinski BJJ, Wnek GE (1984) Better ceramics through chemistry. Materials Research Society symposia proceedings, ISSN 0272–9172, vol 32. Materials Research Society, New York
 53. Zamboulis A, Moitra N, Moreau JJE et al (2010) Hybrid materials: versatile matrices for supporting homogeneous catalysts. *J Mater Chem* 20(42):9322. <https://doi.org/10.1039/c000334d>
 54. Vallet-Regi M, Colilla M, Gonzalez B (2011) Medical applications of organic-inorganic hybrid materials within the field of silica-based bioceramics. *Chem Soc Rev* 40(2):596–607. <https://doi.org/10.1039/c0cs00025f>
 55. Nicole L, Boissiere C, Grosso D et al (2004) Advanced selective optical sensors based on periodically organized mesoporous hybrid silica thin films. *Chem Commun (Camb)* 20:2312–2313. <https://doi.org/10.1039/b408869g>
 56. Burns A, Ow H, Wiesner U (2006) Fluorescent core-shell silica nanoparticles: towards “Lab on a Particle” architectures for nanobiotechnology. *Chem Soc Rev* 35(11):1028–1042. <https://doi.org/10.1039/b600562b>
 57. Corriu R, Leclercq D (1996) Neue Entwicklungen der Molekülchemie für Sol-Gel-Prozesse. *Angew Chem* 108(13–14):1524–1540. <https://doi.org/10.1002/ange.19961081305>
 58. Moreau JJE, Vellutini L, Man WC, Michel et al (2003) Shape-controlled bridged silsesquioxanes: hollow tubes and spheres. *Chemistry* 9(7):1594–1599. <https://doi.org/10.1002/chem.200390183>
 59. Köhn RD, Haufe M, Kociok-Köhn G et al (1997) The chemistry of 1,3,5-triazacyclohexane complexes synthesis and characterization of the cobalt(II) methoxide core $\{Co_3(OMe)_4\}^{2+}$. *Inorg Chem* 36:6064–6069. <https://doi.org/10.1021/ic9704593>
 60. Moreau JJE, Pichon BP, Man WC (2005) Lamellar phenylene-bridged hybrid silicones. *Compos Interfaces* 11(8–9):609–616. <https://doi.org/10.1163/1568554053148726>
 61. Schuhen K (2016) Hybridkieselsäurematerial, insbesondere zur Fixierung anthropogener Verunreinigungen aus einem aquatischen Umfeld WO2016166219 (A1)(WO2016166219 (A1))
 62. Izmaylov BA, Vasnev VA, Peregodov AS et al (2017) Synthesis of novel oligocarboranesiloxanes. *J Organomet Chem* 844:16–29. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.05.038>
 63. Tu Y, Peng F, Adawy A et al (2015) Mimicking the cell: bio-inspired functions of supramolecular assemblies. *Chem Rev*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00344>
 64. Liu L, Guo Q-X (2002) The driving forces in the inclusion complexation of cyclodextrins. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* 42(1/2):1–14. <https://doi.org/10.1023/A:1014520830813>
 65. Abraham MH (1982) Free energies, enthalpies, and entropies of solution of gaseous nonpolar nonelectrolytes in water and nonaqueous solvents. The hydrophobic effect. *J Am Chem Soc* 104(8):2085–2094. <https://doi.org/10.1021/ja00372a001>
 66. Buchwald P (2002) Complexation thermodynamics of cyclodextrins in the framework of a molecular size-based model for nonassociative organic liquids that includes a modified hydration-shell hydrogen-bond model for water. *J Phys Chem B* 106(27):6864–6870. <https://doi.org/10.1021/jp025711t>
 67. Moretto H-H, Schulze M, Wagner G (2000) Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry. Wiley, Weinheim
 68. Tahir H, Hindsgaul O (2000) Regio- and chemoselective alkylation of l-ascorbic acid under Mitsunobu conditions. *J Org Chem* 65:911–913. <https://doi.org/10.1021/jo9906066.%23x002B>
 69. Köhn RD, Haufe M, Mihan S et al (2000) Triazacyclohexane complexes of chromium as highly active homogeneous model systems for the Phillips catalyst. *Chem Commun* 19:1927–1928. <https://doi.org/10.1039/B005842O>
 70. Ticona Product Tool (2007) Material data sheet. <http://www.hipolymers.com.ar/pdfs/gur/datos/gur%204150.pdf>. Accessed 21 Apr 2017

Affiliations

Adrian Frank Herbort¹ · Michael Toni Sturm¹ · Simone Fiedler¹ · Golnar Abkai¹ · Katrin Schuhen¹ 

✉ Katrin Schuhen
schuhen@uni-landau.de

¹ Institute for Environmental Sciences Landau, University of Koblenz – Landau, Fortstr. 7, 76829 Landau, Germany

Appendix A.4

Herbort, A.F., Sturm, M.T., Hiller, C., Schuhen, K.: 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* (2018), veröffentlicht am 19.04.2018, DOI: 10.1007/s11356-018-1981-7.



A new approach for the agglomeration and subsequent removal of polyethylene, polypropylene, and mixtures of both from freshwater systems – a case study

Adrian Frank Herbort¹ · Michael Toni Sturm¹ · Katrin Schuhen¹ 

Received: 2 August 2017 / Accepted: 9 April 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

Based on a new concept for the sustainable removal of microplastics from freshwater systems, a case study for a pH-induced agglomeration and subsequent removal of polyethylene and polypropylene particles from water is presented. The two-step-based process includes firstly a localization and secondly an aggregation of microplastic particles (250–350 μM) in a physicochemical process. The research describes a strong increase in the particle size independent of pH of the aquatic milieu induced by the addition of trichlorosilane-substituted Si derivatives. The resulting Si-based microplastic aggregates (particle size after aggregation is 2–3 μm) could be easily removed by use of, e.g., sand traps. Due to the effect that microplastic particles form agglomeration products under every kind of process conditions (e.g., various pH, various polymer concentrations), the study shows a high potential for the sustainable removal of particles from wastewater.

Keywords Microplastic · Freshwater systems · Wastewater treatment · Sol-gel process · Inert organic chemical pollutants · Suspended particles

Introduction

Since the start of the mass production of plastic in 1950 with 1.7 million t per year, the worldwide plastic production increased to 311 million t per year in 2014 with a continuously increasing tendency (PlasticsEurope 2015). High amounts of incorrectly disposed plastic waste are released into the environment every year accumulating in all parts of the aquatic environment due to their slow degradation rates (Barnes et al. 2009; Jambeck et al. 2015; Wright et al. 2013). Ninety percent (by particle count) of the plastic particles floating in the seas are classified as microplastics (Eriksen et al. 2014). Per definition, microplastic is classified as plastic particles smaller than 5 mM (Barnes et al. 2009; Eerkes-Medrano et al. 2015). Microplastic particles

can result from the fragmentation of larger plastic items influenced by different degradation processes in the environment or can be released directly as microplastic particles into the environment (Fig. 1).

Most of the microplastics are categorized as persistent stressors or inert organic chemical stressors (IOCS) on contact with the ecosystem (Herbort and Schuhen 2016, 2017a). These particles have various effects on the aquatic environment (Table 1).

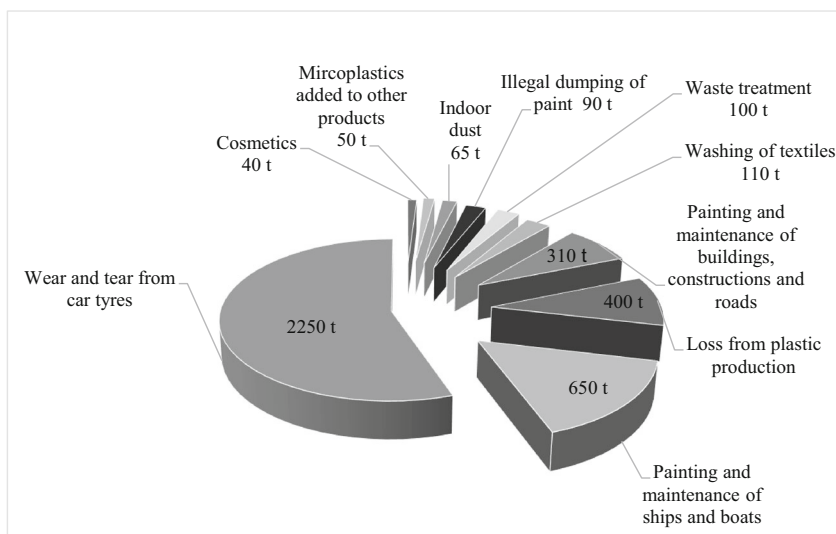
Due to their physicochemical properties and high surface/volume ratio, microplastics can adsorb and enrich different pollutants from the surrounding water (Avio et al. 2016; Schwarzenbach et al. 2006; Napper et al. 2015). This can lead to the transport of pollutants over large distances (Zarfl and Matthies 2010; Bakir et al. 2014). The accumulation of organic pollutants depends on the type of polymer and the affinity of contaminants to the polymer (Bakir et al. 2012). Observations show that polyethylene (PE), polypropylene (PP), and polystyrene (PS) adsorb the highest amounts of organic pollutants. Sorption into the polymeric matrix was proven for PE, polyoxymethylene (POM), and PS, which causes an increased sorption capacity for these polymer types (Pascall et al. 2005; Karapanagioti and Klontza 2008).

Responsible editor: Philippe Garrigues

✉ Katrin Schuhen
schuhen@uni-landau.de

¹ Institute for Environmental Sciences, University of Koblenz – Landau, Fortstr. 7, 76829 Landau in der Pfalz, Germany

Fig. 1 Microplastic particle entry into the environment in t/a (Sundt et al. 2014)



Overview of the behavior of polymers in water

If a polymer enters the aquatic milieu (regardless of the type of water), this usually leads to a slight to severe swelling (due to the chemical structure) of the polymer so that the shape of an object can change, as well as its strength and the dielectric properties can be reduced. Additionally, the density changes which results in the sinking of polymer particles (Chubarenko et al. 2016). These effects, in an environmental context, are strongly influenced by external factors (e.g., temperature, water quality, and pH). The water absorption can also lead to the breaking of chemical bonds in the polymer molecule, but in general, this process only proceeds at high temperatures and with polymers obtained by polycondensation at a considerable rate and hardly observed in the environment (Andrady 2011). In most cases, this resistance is characterized by water absorption, which is the amount of water absorbed by the material after 24 h of immersion in water at room temperature. Water absorption is expressed as a percentage of the weight of the sample or as the weight of the water absorbed per unit area of the sample in grams per square decimeter (g/dm²) or kilograms per square meter (kg/m²) (Table 2).

What does this mean for wastewater treatment and the particle elimination process?

Wastewater treatment plants are important point sources for the direct release of microplastic into the environment (Browne et al. 2011; Mintenig et al. 2016). Municipal wastewater treatment plants remove 96–99% of the incoming polymer particles by skimming and sedimentation (Ziajahromi et al. 2016; Carr et al. 2016). Because of the high level of contamination of the wastewater, there are still high amounts of microplastic released into the environment (Abegglen and Siegrist 2012; Eggen et al. 2014; Kershaw 2015). Polymers, such as PE and PP, are most commonly found in wastewater (Leslie et al. 2013; Mintenig et al. 2016).

The estimated discharge is approximately 10–60 g microplastic per day and wastewater treatment plant, depending on the amount of processed water (Hartline et al. 2016). Further studies yielded 57.6 MP (particles + fibers) per liter in the inlet and 0.6 MP/L in the outlet (Lares et al. 2018) or 11–77 × 10⁹ MP/a (Primpke et al. 2017). Estimates from studies indicate that each wastewater

Table 1 Overview of harmful effects of microplastics in the aquatic environment

Location	Effect class	Effect	Literature disclosure
Effects when taken up by organisms	Physical harm	Reduced nutrient uptake	Welden and Cowie 2016
		Disturbance of cell functions	von Moos et al. 2012
	Release of pollutants	Release of adsorbed pollutants	Browne et al. 2013
Effects in the aquatic environment	Microplastics as transport vector	Release of hazardous ingredients	Browne et al. 2013
		Release of hazardous ingredients	Teuten et al. 2009
		Transport of adsorbed pollutants	Zarfl and Matthies 2010
		Transport of microbial communities	Kirstein et al. 2016

Table 2 Overview on the rate of water absorption of various resins ASTM-D 570 (after 24 h) with ecological relevance (Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation 2017)

Name of substance	Rate of water absorption (%)
Low density polyethylene	< 0.01
Polyethylene (mixtures)	0.04 ~ 0.08
Polypropylene	< 0.01
Polycarbonate	0.23
Rubber modified PVC	0.07~0.2
High impact strength ABS	0.3
Teflon	0.00
Glass fiber reinforced nylon	0.7~1.4
ABS	0.2
Nylon	1.2~2.3
Acrylate	0.2~0.4

treatment plant carries between 93 million and 8.2 billion plastic particles per year into the rivers and seas (Murphy et al. 2016; Magnusson and Nören 2014). Particulate load ranged from 86 to 714 per m³ and from 98 to 1479 per m³ (Minténig et al. 2016). As a result, it can be said that the microplastic load is completely different in composition and amount. An even higher discharge can occur in industrial wastewaters, as those can have very high amounts of microplastic pollution. A study in Switzerland determined a discharge of 200 g microplastic particles per day in the wastewater of a plastic-producing company (Lechner and Ramler 2015). To avoid the discharge of microplastic into the environment, a final filtration step before the release of wastewater into the environment is necessary. Currently, only very costly or inefficient methods for the removal of microplastics and trace substances are used (Heinonen and Talvitie 2017). In these methods, either the effectiveness is too low and the process too inflexible (sedimentation, flocculation, and sedimentation) or chemicals must be added to the wastewater (flocculation, depth filtration, and micro- and ultrafiltration), which have been shown to affect the ecosystem, or prevent efficient secondary recycling or material recovery. A large proportion of the total amount of microplastic (33.46%) is generated by direct input from the industrial sector (Fig. 1) (Sundt et al. 2014). With the sustainable removal of the particles during the production process, they will not be introduced into the wastewater. Thus, ecosystem damage is permanently prevented. Also conceivable are add-ons for, e.g., washing machines to ensure that no synthetic fibers get into the wastewater directly. As a result, wastewater treatment plants can be relieved and the water quality sustainably improved.

In our study, only PE and PP particles (Ø50–300 µM) were used, as these are the most common types of

microplastic particles. This pore volume was chosen because most previously published studies analyzed microplastics in this area. The feasibility study of the concept was initially carried out in DI water. A corresponding series of experiments was also implemented in wastewater. PE can have different lengths of molecular chains and resulting different properties that significantly affect the behavior of the polymers. With LDPE (low density, 0.912–0.934 g/cm³) and HDPE (high density, 0.941–1.05 g/cm³) (LyondellBasell 2018a, b) two large-scale PEs were used in our case study, which are also found in a variety of PE-containing products (Fig. 2).

Microplastic removal through innovative silicium-based hybrid material combinations

The chemical term silica includes several specifications and summarizes crystalline, amorphous, soluble, or chemically combined forms. Synthetic amorphous silica (SAS) is produced for various industrial and consumer applications (Bergna 1994; Fruijtier-Pöllöth 2012). Due to its low production costs, the chemical stability, and its high surface area, it is excellently suitable as a carrier for various substances such as catalysts, pesticides, or pharmaceuticals, and can be used as an adsorbent. SAS was tested as an adsorbent for organic and inorganic pollutants in wastewater treatment in pure form as aluminosilicate or organically functionalized (Liu et al. 2015; Choi et al. 2016; Wawrzkiwicz et al. 2017). While silica nanoparticles may have a negative impact on ecosystems and soluble silica may cause problems in membrane filtration processes, the SAS used in this study is chemically and biologically inert (Fruijtier-Pöllöth 2012; Chuang et al. 2007; Grace 2015). In addition, the employed silicon dioxide-alkyltrichlorosilane mixture of organically functionalized oligomers must be distinguished from silicon atoms which are linked by oxygen atoms. These compounds are called siloxanes and can have a negative impact on ecosystems (Ratola et al. 2016). The molecules we used are classified as ecotoxicologically irrelevant (Hurkes et al. 2014).

Material and methods

Chemicals and reagents

The polyethylene (PE) powder (Ø 50–300 µM, as a mixture of various LDPE and HDPE) and polypropylene (PP) powder (Ø 50–400 µM) was provided by LyondellBasell, Basell Polyolefine GmbH, Frankfurt am Main, Germany. Methyltrichlorosilane (CAS 75-79-6), *n*-butyltrichlorosilane (CAS 7521-80-4), *n*-octyltrichlorosilane (CAS 5283-66-9),

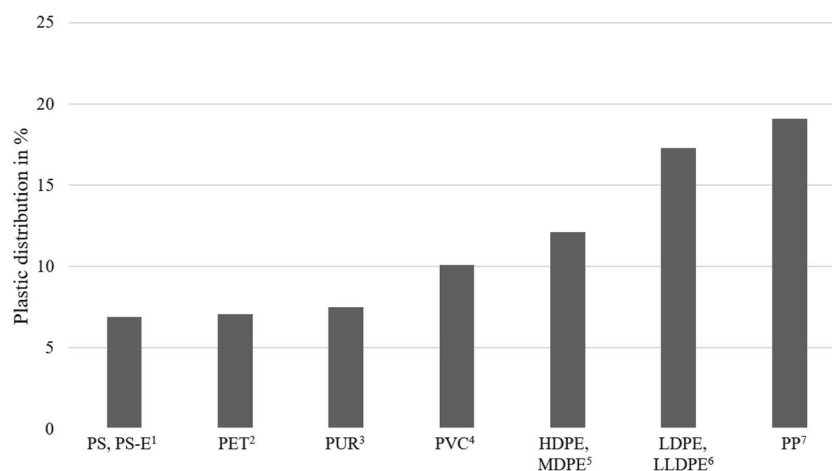


Fig. 2 European plastics converter demand by polymer types in 2016, ¹ PS (polystyrene, eyeglasses frames, plastic cups, egg trays, etc.), PS-E (expanded polystyrene, packaging, building insulation, etc.), ² PET (polyethylene terephthalate, bottles for water, soft drinks, juices, cleaners, etc.), ³ PUR (polyurethane, building insulation, pillows and mattresses, insulating foams for fridges, etc.), ⁴ PVC (polyvinyl chloride, window frames, profiles, floor and wall covering, pipes, cable insulation, garden hoses, inflatable pools, etc.), ⁵ HDPE, MDPE (high-

density polyethylene, medium-density polyethylene, toys, (PE-HD, PE-MD), milk bottles, shampoo bottles, pipes, housewares (PE-HD), etc.), ⁶ LDPE, LLDPE (low-density polyethylene, linear low-density polyethylene, reusable bags, trays and containers, agricultural film (PE-LD), food packaging film (PE-LLD), etc.), ⁷ PP (polypropylene, food packaging, sweet and snack wrappers, hinged caps, microwave-proof containers, pipes, automotive parts, bank notes, etc.) (PlasticsEurope 2016, 2017)

and *n*-dodecyltrichlorosilane (CAS 4484-72-4) were purchased from abcr GmbH, Karlsruhe, Germany.

Formation of particle growth

Lab scale (high concentration)

One hundred milligrams of PE, PP, and mixture of both powder mixes, and 1 L deionized (DI) water were filled into a 2-L round bottom flask. A certain amount of *n*-alkyltrichlorosilane (0.01 eq., (85 μ M) methyltrichlorosilane, (60.5 μ M) *n*-butyltrichlorosilane, (43.2 μ M) *n*-octyltrichlorosilane, and (3.36 μ M) *n*-dodecyltrichlorosilane) was added and the mixture was stirred at 250 rpm at room temperature. After 20 min, the mixture (pH 5–6) was filtered (G4 glass filter crucible, \varnothing 10–16 μ M) and the precipitated white solids were dried at 60 °C for 24 h.

Technical scale (highly diluted, batch condition in a wastewater treatment plant)

One hundred grams of PE, PP, and mixture of both powder mixes, and 2000 L tap water were filled into a 2000-L discontinuous batch reactor (stirred for 24 h for swelling process). A certain amount of *n*-alkyltrichlorosilane (0.01 eq., (170 mM) methyltrichlorosilane, (121 mM) *n*-butyltrichlorosilane, (86.4 mM) *n*-octyltrichlorosilane, and (6.72 mM) *n*-dodecyltrichlorosilane) was added and the mixture was stirred at 250 rpm at outdoor temperature (here 10–28 °C). After 24 h, the mixture (pH 5–6) was filtered (G4 glass filter

crucible, \varnothing 10–16 μ M) and the precipitated white solids were dried at 60 °C for 24 h.

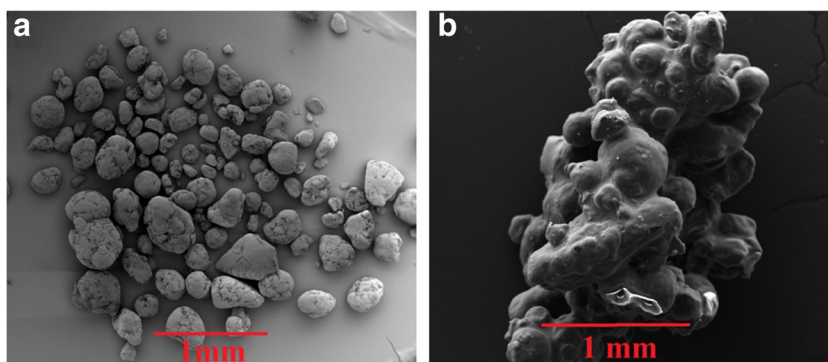
Analysis

ESEM images were taken of hybrid silica gels (sample size up to 3 mM) using a FEI Quanta 250 ESEM (FEI Company, Hillsboro, USA) under low vacuum with chamber pressures between 60 and 80 Pa. To produce good-quality images, a large-field detector (LFD) was used with an acceleration voltage between 7 and 20 kV. The IR spectra were measured with FTIR Nicolet iS10 (Thermo, Dreieich, Germany) and FTIR Nicolet iS5 (Thermo, Dreieich, Germany). Additionally, IR spectra were recorded on VARIAN FT-IR 630 with ATR pike (4000–400 cm^{-1}). The surface analysis was performed with a scanning electron microscope (SEM) LEO 1450 VP (Zeiss, Germany). Micro-elemental analysis (wt% CHN) was performed with LECO CHNS-932. By means of oxidation (1000 °C) in the oxygen flow, the CO₂ or H₂O content was analyzed by IR spectrometry and the N₂ content by means of a thermal conductivity detector. The Si elemental analysis was determined gravimetrically as SiO₂ after potash digestion of the original substance and treatment with hydrofluoric acid.

Results and discussion

In the sol-gel process, silanes form macromolecular networks via hydrolysis and condensation (Soleimani Dorcheh and Abbasi 2008; Pope and Mackenzie 1986). For a fast gelation process, especially high or low pH values are favorable, as

Fig. 3 ESEM pictures (scale 1 mM) of **a** the PE blank and **b** an example aggregate formed of PE with an *n*-alkyltrichlorosilane derivative at the magnification 1 mM (results for PP and mixtures of both are analogous)



they lead to faster hydrolysis and condensation rates. Alkoxysilanes, such as tetraethoxysilane (TEOS), react very slowly in the pH-neutral aquatic medium, which is why ecotoxicological relevance cannot be ruled out (Ratola et al. 2016). Therefore, *n*-alkyl-substituted chlorosilanes are used, because of their high reactivity upon contact with water. They form silanols and release hydrochloric acid (Hurkes et al. 2014). Due to the low stability of silanols and catalysis of the hydrochloric acid released during the hydrolysis, the silanol groups condensate and form siloxane bonds, which avoid a discharge of ecotoxicologically relevant siloxanes into the environment. This leads to the formation of a macromolecular hybrid silica network in the form of a gel, which includes the PE particles. Monochlorosilanes tend to dimerize and dichlorosilanes form long-chained oligomers (Neumeyer and Auner 2016; Palaprat and Ganachaud 2003). For *n*-alkyltrichlorosilanes, the three reactive groups enable the formation of three-dimensional macromolecular networks (Al-Oweini and El-Rassy 2009).

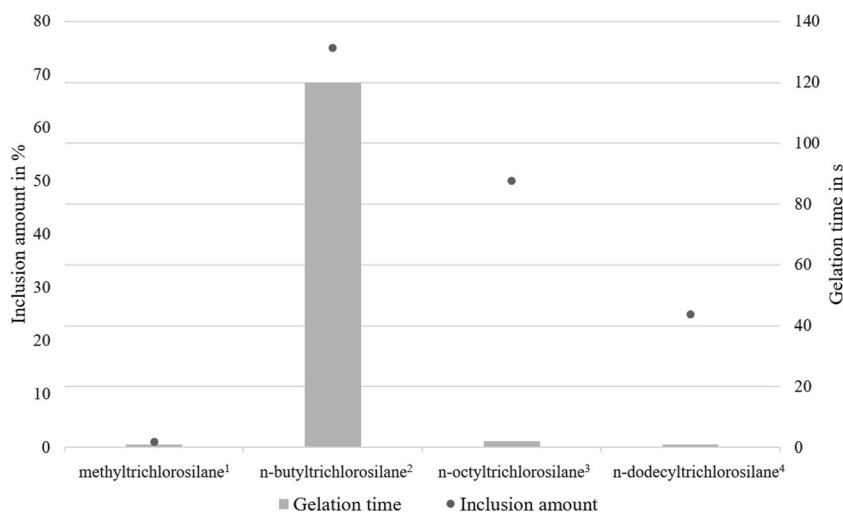
The molecules are particularly well suited for industrial wastewater, since the sol-gel process demonstrates a pH-induced reaction sequence. There are extreme pH values in such process wastewater. However, since the sol-gel process can be conducted catalytically in alkaline as well as in acidic

environments, this is irrelevant. These alkoxysilyl halogen compounds can, therefore, be used without hesitation in industrial wastewater treatment. For wastewater treatment plants, this is a special subject, since these are not closed water circuits, as is the case for industrial wastewater. Therefore, it must also be ensured in drinking water treatment that a pH value of, e.g., 6–9 is observed (depending on the size of the WWTP and discharge regulation), since a lower pH value results from the automatic generation of HCl (upon contact of the silyl halogen derivatives with the wastewater) (Bundesministeriums der Justiz und für Verbraucherschutz 2017).

Methyltrichlorosilane, *n*-octyltrichlorosilane, and *n*-dodecyltrichlorosilane show an instant gelation and only a partial inclusion of the PE, PP, and mixtures of both (reaction type 1). The low stability of the silanetriols causes the instant gelation (Brook 1999). Therefore, the silanetriols do not have the time to attach to the PE particles and accumulate those. This explains the low inclusion rates. For methyltrichlorosilane, additionally, the affinity of the methyl group to the PE, PP, or mixtures of both is too low and there is no interaction.

The *n*-butyltrichlorosilane-based silanol is more stable, because the intermediate length of the *n*-butyl group creates a

Fig. 4 Reaction behavior, gelation time, and inclusion amount in wt.% of the *n*-alkyltrichlorosilanes tested for the inclusion and aggregation of PE, PP, and mixtures of both in DI water, ¹methyltrichlorosilane gelation time n. a., inclusion amount 0% ²*n*-butyltrichlorosilane gelation time 120 s, inclusion amount 75% ³*n*-octyltrichlorosilane gelation time 1 s, inclusion amount 50% ⁴*n*-dodecyltrichlorosilane gelation time 1 s, inclusion amount 25%



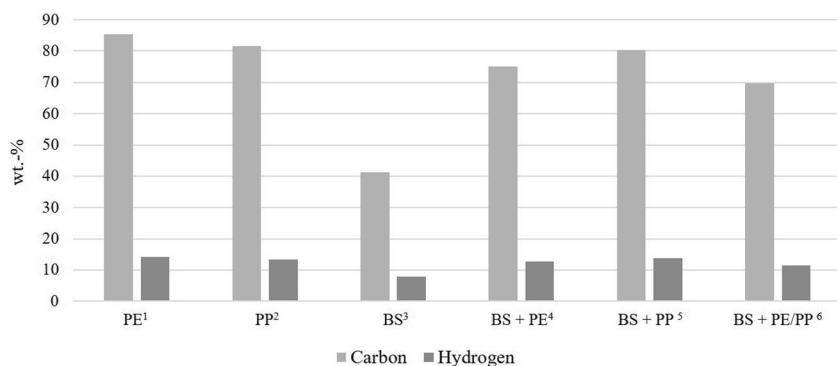


Fig. 5 Elemental analysis (C, H, N) for *n*-butyltrichlorosilane test screening: ¹PE blank (EA (CH) found C 85.38, H 14.11) ²PP blank (EA (CH) found C 81.5, H 13.27) ³*n*-butyl hybrid silica blank (EA (CH) found C 41.16, H 07.93) ⁴*n*-butyl hybrid silica + PE (EA (CH)

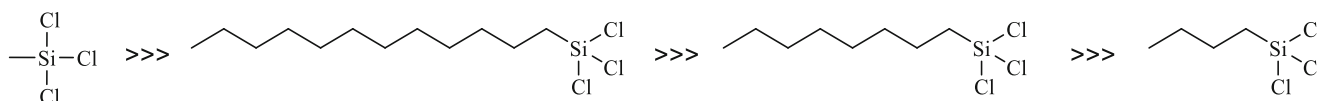
found C 75.04, H 12.74) ⁵*n*-butyl hybrid silica + PP (EA (CH) found C 80.30, H 13.76) ⁶*n*-butyl hybrid silica + PE/PP (EA (CH) found C 69.67, H 11.55)

stabilizing inductive effect (Brinker 1988). The higher stability allows these silanols to attach to the PE particles (Fig. 3a) by means of van der Waals forces created by the *n*-alkyl groups, include, accumulate and agglomerate those (Fig. 3b) (Herbort and Schuhen 2017a). *N*-butyltrichlorosilane forms the most stable *n*-alkylsilanetriol and has the longest gelation time. Because of the high stability, a longer reaction time would be needed to create one big aggregate (reaction type 2). The aggregation and particle growth makes the microplastic easily removable.

It could be observed that at low pH values for intermediate *n*-alkyl chain lengths (methyltrichlorosilane, *n*-butyltrichlorosilane, *n*-octyltrichlorosilane, and *n*-dodecyltrichlorosilane), the formation of aggregates including PE, PP, and mixtures of both is favored and applicable for wastewater treatment processes (Fig. 4).

Elemental analyses and IR analytical methods were used to confirm that this was an inclusion compound. The agglomer-

ation reagents were used to prepare a hybrid silica gel blank without contact with microplastic particles. In each case, an expected elemental analysis and typical IR spectroscopic observation IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 3343 (ν (OH)), 2950, 2900 (ν (CH₂)), 1430-1485 (δ (CH)), 1100 (ν (Si-O-Si)), 880-690 (ν (Si-O)) are measured. Looking at the agglomerates with PE, PP, or their mixtures, a significant increase in the content of carbon (about 69.5–78.21 wt.%) and hydrogen (about 12.18–14.57 wt.%) could be observed. This suggests that microplastic particles consisting of a high hydrocarbon ratio (EA (CH) found C 85.38, H 14.11) have been included sustainably (Fig. 5). The IR spectra confirm this hypothesis. Typical PE and PP bands overlap those of the hybrid silica gel, so that very strong valence and deformation vibrations of polymer/plastics IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 2950, 2900 (ν (CH₂)), 1430-1485 (δ (CH)) and weaker valence and deformation vibrations of the hybrid silica gel (IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] 1100 (ν (Si-O-Si)), 880-690 (ν (Si-O)) could be detected.



Scheme 1 Molecules for microplastic removal sorted by worst (left) to best material (right)

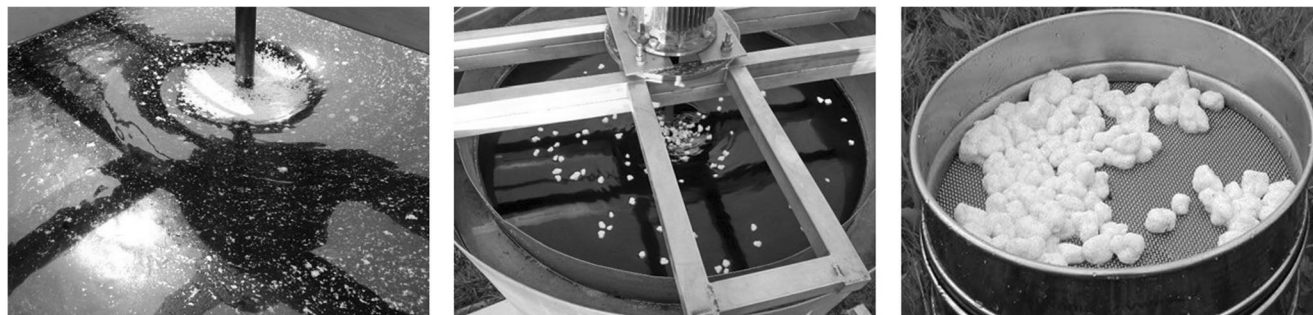


Fig. 6 100 g microplastic mixture (PE and/or PP), 2000 L process water, stirred 350 rpm, outside temperature of 10–28 °C; left: 24 h swelling process, middle: after agglomeration process, right: separation of the agglomerated particles (Copyright: Wasser 3.0)

In conclusion, it can be confirmed that short-chain trichlorosilanes (C1-C2) are worst suited to achieve microplastic agglomeration. In contrast, long-chain trichlorosilanes (> C8) can fix microplastic particles, but not completely due to direct gelation and hydrophobicity. Therefore, average molecular chain lengths (C3-C5) are best suited to achieve fixation with microplastic particles in fresh water systems (Scheme 1).

In order to verify the transfer to the industrial scale, a discontinuously operated stainless steel reactor with a capacity of 2000 L was used. In this experimental setup, the test was carried out with process water and the behavior of the particles as well as the water quality over the period of application and, in addition, the behavior of the substances under changed climatic conditions (external factors) were determined (Herbort and Schuhen 2017c). It could be shown that this process is transferable and reproducible from the laboratory scale to the industrial scale, regardless of the particle type and size (Fig. 6) (Herbort and Schuhen 2017b, c).

Conclusion

It could be demonstrated that, through the application of alkoxysilyl halogen compounds, polymers agglomerate to varying degrees. Here, it is irrelevant what type, size, or amount of polymer is involved. Based on a pH-induced sol-gel process, it is possible to generate volume growth. Subsequently, the larger formed microplastic agglomerates can be separated from the water more easily. Through thermal recovery of the agglomerate extract, a sustainable recycling concept can then be established, which results in an environmentally friendly energy gain.

Funding information The research projects of Wasser 3.0 (www.wasserdreinnull.de) are conducted by means of the financial support by the German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy through the provision of ZIM (Central Innovation Program for SME) project funds. The enterprise abcr GmbH (www.abcr.de) from Karlsruhe (GERMANY) is directly involved in the project as an industrial partner for the material science scale-up. IR spectra are provided by SAS Hagemann (www.sas-hagemann.de) from Horb am Neckar (GERMANY).

References

- Abegglen C, Siegrist H (2012) Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. www.bafu.admin.ch/uw-1214-d. Accessed 2 Aug 2017
- Al-Oweini R, El-Rassy H (2009) Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R''Si(OR)₃ precursors. *J Mol Struct* 919(1–3):140–145. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.08.025>
- Andrady AL (2011) Microplastics in the marine environment. *Mar Pollut Bull* 62(8):1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>

- Avio CG, Gorbi S, Regoli F (2016) Plastics and microplastics in the oceans: from emerging pollutants to emerged threat. *Mar Environ Res* 128:2–11. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.05.012>
- Bakir A, Rowland SJ, Thompson RC (2012) Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment. *Mar Pollut Bull* 64(12):2782–2789. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.09.010>
- Bakir A, Rowland SJ, Thompson RC (2014) Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. *Environ Pollut (Barking, Essex : 1987)* 185:16–23. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.007>
- Barnes DKA, Galgani F, Thompson RC, Barlaz M (2009) Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos Trans R Soc B Biol Sci* 364(1526):1985–1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>
- Bergna HE (1994) The colloid chemistry of silica - an overview, Chapter 1. *Adv Chem* 234:1–47. <https://doi.org/10.1021/ba-1994-0234.ch001>
- Brinker CJ (1988) Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *J Non-Cryst Solids* 100(1–3):31–50. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90005-1)
- Brook MA (1999) Organosilicon chemistry. Synthetic applications in organic, organometallic, materials, and polymer chemistry. Wiley, New York
- Browne MA, Crump P, Niven SJ, Teuten E, Tonkin A, Galloway T, Thompson R (2011) Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environ Sci Technol* 45(21):9175–9179. <https://doi.org/10.1021/es201811s>
- Browne MA, Niven SJ, Galloway TS, Rowland SJ, Thompson RC (2013) Microplastic moves pollutants and additives to worms, reducing functions linked to health and biodiversity. *Curr Biol* 23(23):2388–2392. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2013.10.012>
- Bundesministeriums der Justiz und für Verbraucherschutz (2017) Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV):2. <https://www.gesetze-im-internet.de/abwv/AbwV.pdf>. Accessed 17 April 2018
- Carr SA, Liu J, Tesoro AG (2016) Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Res* 91:174–182. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>
- Choi JM, Jeong D, Cho E, Jun B-H, Park S, Yu J-H, Tahir MN, Jung S (2016) Chemically functionalized silica gel with alkynyl terminated monolayers as an efficient new material for removal of mercury ions from water. *J Ind Eng Chem* 35:376–382. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.01.020>
- Chuang SH, Chang TC, Ouyang CF, Leu JM (2007) Colloidal silica removal in coagulation processes for wastewater reuse in a high-tech industrial park. *Water Sci Technol* 55(1–2):187–195. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.054>
- Chubarenko I, Bagaev A, Zobkov M, Esiukova E (2016) On some physical and dynamical properties of microplastic particles in marine environment. *Mar Pollut Bull* 108(1–2):105–112. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.048>
- Eerkes-Medrano D, Thompson RC, Aldridge DC (2015) Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Res* 75:63–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>
- Eggen RIL, Hollender J, Joss A, Schärer M, Stamm C (2014) Reducing the discharge of micropollutants in the aquatic environment: the benefits of upgrading wastewater treatment plants. *Environ Sci Technol* 48(14):7683–7689. <https://doi.org/10.1021/es500907n>
- Eriksen M, Lebreton LCM, Carson HS, Thiel M, Moore CJ, Borerro JC, Galgani F, Ryan PG, Reisser J (2014) Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. *PLoS One* 9(12):e111913. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>

- Fruijtjer-Pölloth C (2012) The toxicological mode of action and the safety of synthetic amorphous silica-a nanostructured material. *Toxicology* 294(2–3):61–79. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2012.02.001>
- GRACE (2015) Sicherheitsdatenblatt 1907/2006/EG, Artikel 31: SP537-12158, Worms
- Hartline NL, Bruce NJ, Karba SN, Ruff EO, Sonar SU, Holden PA (2016) Microfiber masses recovered from conventional machine washing of new or aged garments. *Environ Sci Technol* 50(21):11532–11538. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03045>
- Heinonen M, Talvitie J (2014) Preliminary study on synthetic microfibers and particles at a municipal waste water treatment plant, Baltic Marine Environment Protection Commission, Helsinki, <http://www.helcom.fi/Lists/Publications/Microplastics%20at%20a%20municipal%20waste%20water%20treatment%20plant.pdf>. Accessed 17 April 2018
- Herbert AF, Schuhen K (2016) GDCh-Monographie Bd. 50: 2nd international conference on the chemistry of construction materials, 1. Auflage. Gesellschaft Dt. Chemiker, Frankfurt am Main
- Herbert AF, Schuhen K (2017a) A concept for the removal of microplastics from the marine environment with innovative host-guest relationships. *Environ Sci Pollut Res Int* 24(12):11061–11065. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7216-x>
- Herbert AF, Schuhen K (2017b) Wasser 3.0 - Von der Idee zum Konzept in die Realität - Neues Verfahren zur Spurenstoffentfernung. <https://youtu.be/xelfQxbWCzo>. Accessed 11 Aug 2017
- Herbert AF, Schuhen K (2017c) Problem erkannt - Mikroplastik in kommunalen Kläranlagen nachhaltig entfernen. <http://www.laborpraxis.vogel.de/mikroplastik-in-kommunalen-klaeranlagen-nachhaltig-entfernen-a-617719/>. Accessed 1 Aug 2017
- Hurkes N, Ehmann HMA, List M, Spirk S, Bussiek M, Belaj F, Pietschnig R (2014) Silanol-based surfactants: synthetic access and properties of an innovative class of environmentally benign detergents. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 20(30):9330–9335. <https://doi.org/10.1002/chem.201402857>
- Jambeck JR, Geyer R, Wilcox C, Siegler TR, Perryman M, Andrady A, Narayan R, Law KL (2015) Marine pollution. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science (New York, NY)* 347(6223):768–771. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>
- Karapanagioti HK, Klontza I (2008) Testing phenanthrene distribution properties of virgin plastic pellets and plastic eroded pellets found on Lesvos island beaches (Greece). *Mar Environ Res* 65(4):283–290. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2007.11.005>
- Kershaw P (2015) Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment. http://ec.europa.eu/environment/marine/good-environmental-status/descriptor-10/pdf/GESAMP_microplastics%20full%20study.pdf. Accessed 14 Nov 2017
- Kirstein IV, Kirmizi S, Wichels A, Garin-Fernandez A, Erler R, Loder M, Gerdt G (2016) Dangerous hitchhikers? Evidence for potentially pathogenic *Vibrio* spp. on microplastic particles. *Mar Environ Res* 120:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.07.004>
- Lares M, Ncibi MC, Sillanpää M, Sillanpää M (2018) Occurrence, identification and removal of microplastic particles and fibers in conventional activated sludge process and advanced MBR technology. *Water Res* 133:236–246. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.049>
- Lechner A, Ramler D (2015) The discharge of certain amounts of industrial microplastic from a production plant into the River Danube is permitted by the Austrian legislation. *Environ Pollut (Barking, Essex : 1987)* 200:159–160. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.019>
- Leslie H, van Velzen M, Vethaak A (2013) Microplastic survey of the Dutch environment. Novel data set of microplastics in North Sea sediments, treated wastewater effluents and marine biota. Final report R-13/11
- Liu Y, Li J, Yang Y, Li B (2015) Facile immobilization of polyaspartate onto silica gels via poly(dopamine) for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Appl Surf Sci* 351:831–839. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.007>
- LyondellBasell (2018a) Density HDPE. <https://www.lyondellbasell.com/en/products-technology/polymers/resin-type/hdpe/>. Accessed 18 Feb 2018
- LyondellBasell (2018b) Density LDPE. <https://www.lyondellbasell.com/en/products-technology/polymers/resin-type/ldpe/>. Accessed 18 Feb 2018
- Magnusson K, Nören F (2014) Screening of microplastic particles in and downstream a wastewater treatment plant. IVL Swedish Environmental Research Institute, Stockholm
- Mintinig SM, Int-Veen I, Loder MGJ, Primpke S, Gerdt G (2016) Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Res* 108:365–372. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>
- Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation (2017) Rate of water and moisture absorption. http://www.m-ep.co.jp/en/pdf/product/iupi_nova/physicality_06.pdf. Accessed 25 Jul 2017
- Murphy F, Ewins C, Carbonnier F, Quinn B (2016) Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment. *Environ Sci Technol* 50(11):5800–5808. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>
- Napper IE, Bakir A, Rowland SJ, Thompson RC (2015) Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. *Mar Pollut Bull* 99(1–2):178–185. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.029>
- Neumeyer F, Auner N (2016) One-step synthesis of siloxanes from the Direct Process Disilane Residue. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 22(48):17165–17168. <https://doi.org/10.1002/chem.201603842>
- Palaprat G, Ganachaud F (2003) Synthesis of polydimethylsiloxane microemulsions by self-catalyzed hydrolysis/condensation of dichlorodimethylsilane. *C R Chim* 6(11–12):1385–1392. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.09.002>
- Pascall MA, Zabik ME, Zabik MJ, Hernandez RJ (2005) Uptake of polychlorinated biphenyls (PCBs) from an aqueous medium by polyethylene, polyvinyl chloride, and polystyrene films. *J Agric Food Chem* 53(1):164–169. <https://doi.org/10.1021/jf048978t>
- PlasticsEurope (2015) Plastics - the facts 2015 - an analysis of European plastics production, demand and waste data. <http://www.corepla.it/documenti/5f2fa32a-7081-416f-8bac-2eff3ff2fbd/Plastics+TheFacts+2015.pdf>. Accessed 17 April 2018
- PlasticsEurope (2016) Plastics—the facts 2016—an analysis of European plastics production, demand and waste data. http://www.plasticseurope.org/documents/document/20161014113313-plastics_the_facts_2016_final_version.pdf. Accessed 2 Mar 2017
- PlasticsEurope (2017) Plastics—the facts 2017—an analysis of European plastics production, demand and waste data. http://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf. Accessed 18 Feb 2018
- Pope E, Mackenzie JD (1986) Sol-gel processing of silica. *J Non-Cryst Solids* 87(1–2):185–198. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(86\)80078-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(86)80078-3)
- Primpke S, Imhof H, Piehl S, Lorenz C, Löder M, Laforsch C, Gerdt G (2017) Mikroplastik in der Umwelt. *Chem Unserer Zeit* 51(6):402–412. <https://doi.org/10.1002/ciuz.201700821>
- Ratola N, Ramos S, Homem V, Silva JA, Jiménez-Guerrero P, Amigo JM, Santos L, Alves A (2016) Using air, soil and vegetation to assess the environmental behaviour of siloxanes. *Environ Sci Pollut Res Int* 23(4):3273–3284. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5574-4>
- Schwarzenbach RP, Escher BI, Fenner K, Hofstetter TB, Johnson CA, von Gunten U, Wehrli B (2006) The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science (New York, NY)* 313(5790):1072–1077. <https://doi.org/10.1126/science.1127291>

- Soleimani Dorcheh A, Abbasi MH (2008) Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *J Mater Process Technol* 199(1–3):10–26. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060>
- Sundt P, Schulze P-E, Syversen F (2014) Sources of microplastics-pollution to the marine environment. <http://www.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M321/M321.pdf>. Accessed 6 Dec 2016
- Teuten EL, Saquing JM, Knappe DRU, Barlaz MA, Jonsson S, Björn A, Rowland SJ, Thompson RC, Galloway TS, Yamashita R, Ochi D, Watanuki Y, Moore C, Viet PH, Tana TS, Prudente M, Boonyatumanond R, Zakaria MP, Akkhavong K, Ogata Y, Hirai H, Iwasa S, Mizukawa K, Hagino Y, Imamura A, Saha M, Takada H (2009) Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philos Trans R Soc Lond Ser B Biol Sci* 364(1526):2027–2045. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0284>
- von Moos N, Burkhardt-Holm P, Kohler A (2012) Uptake and effects of microplastics on cells and tissue of the blue mussel *Mytilus edulis* L. after an experimental exposure. *Environ Sci Technol* 46(20):11327–11335. <https://doi.org/10.1021/es302332w>
- Wawrzkiwicz M, Wiśniewska M, Wołowicz A, Gun'ko VM, Zarko VI (2017) Mixed silica-alumina oxide as sorbent for dyes and metal ions removal from aqueous solutions and wastewaters. *Microporous Mesoporous Mater* 250:128–147. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.05.016>
- Welden NAC, Cowie PR (2016) Long-term microplastic retention causes reduced body condition in the langoustine, *Nephrops norvegicus*. *Environ Pollut* (Barking, Essex : 1987) 218:895–900. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.020>
- Wright SL, Thompson RC, Galloway TS (2013) The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review. *Environ Pollut* 178:483–492. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.031>
- Zarfl C, Matthies M (2010) Are marine plastic particles transport vectors for organic pollutants to the Arctic? *Mar Pollut Bull* 60(10):1810–1814. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.05.026>
- Ziajahromi S, Neale PA, Leusch FDL (2016) Wastewater treatment plant effluent as a source of microplastics: review of the fate, chemical interactions and potential risks to aquatic organisms. *Water Sci Technol* 74(10):2253–2269. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.414>

Appendix A.5

Schuhen, K., Sturm, M.T., Herbort, A.F.: Technological Approaches for the Reduction of Microplastic Pollution in Seawater Desalination Plants and for Sea Salt Extraction IntechOpen (2018), veröffentlicht am 05.11.2018, DOI: 10.5772/intechopen.81180.

Technological Approaches for the Reduction of Microplastic Pollution in Seawater Desalination Plants and for Sea Salt Extraction

*Katrin Schuhen, Michael Toni Sturm
and Adrian Frank Herbort*

Abstract

An increasingly serious and widespread problem is the introduction of plastics into the water cycle. The poor degradability leads to the plastic waste remaining in water for a long time and over time it fragments into smaller and smaller plastic particles. Both the visible plastic parts and in particular their decomposition products and functionalized plastic particles are an enormous burden. Seawater desalination and sea salt extraction are highly dependent on the quality of the seawater in terms of process utilization and cost structures, i.e., on the level of pollution. Especially microparticles represent a significant potential for blocking the microfiltration membranes (pore size > 100 nm) in the pretreatment and the very costly reverse osmosis (RO) membranes (pore size > 5 nm). An innovative approach for the removal of microplastics from industrially used seawater combines a chemically induced agglomeration and a new technological implementation step. The particular challenge in removing the synthetic impurities is not only their small size but also their inert properties against most of the physical and chemical additives for flocculation. With an easy implementation to existing systems, an economic aspect and a strong impact on the maritime ecological balance will be expected.

Keywords: microplastics, desalination, sea salt extraction, reverse osmosis, filtration, agglomeration, add-on technology

1. Introduction

The oceans perform a vital function as a regulator of the climate and absorb 25% of the CO₂ generated [1]. Through the production and consumption of foodstuffs, industrial and consumer goods, humankind produces large quantities of waste, whereof a considerable proportion ends up in the ocean sooner or later. Three-quarters of the waste in the ocean consists of plastic. This plastic is a steadily growing problem, costs the lives of ten thousands of animals every year and can also endanger humans.

Over 80% of the plastic material entering the ocean annually originates from land-based sources, which correlates with the fact that half of the world population lives in coastal regions [2, 3]. Large plastic waste represents the main contribution, including everyday objects like drink bottles and other types of plastic packaging. An estimated 4.8–12.7 million tons enter here annually [2]. The remaining input comes from plastic, which is released at sea, mainly from fishing—for example, due to lost and discarded fishing gear, which is estimated at 0.6 tons a year [4]. About 94% of the large plastic parts, which end up in the sea, sink with time to the ocean floor. Today, an average of 70 kg of plastic can be found on every square kilometer of the ocean floor.

Approximately, 350–400 years can pass before the plastic is completely degraded. As it moves through the seas, the plastic changes. Through weather conditions and waves, for example, it disintegrates into smaller and smaller fragments and from the macroplastic, the so-called secondary microplastics are formed [5]. If it directly enters the environment, it is designated as primary microplastics.

By definition, microplastics are small, solid, and water-insoluble plastic particles under 5 mm in size. In the meantime, these particles can be found in all bodies of water. They could even be detected in the Arctic [6].

The input of primary microplastics is estimated at 0.8–2.5 tons a year [7]. This enters mainly through tire abrasion and textile fibers, which enter the wastewater through washing clothes and thus end up in the environment. But also the dust from the wear on road paint, microplastics used in personal care products, marine coatings, and lost plastic pellets are important entry routes (**Figure 1**).

In general, a strong correlation can be observed between the population density and the microplastics concentration [8, 9]. The proximity to densely populated regions and poor waste management lead to particularly high levels of contamination [10, 11]. Sewage treatment plants or plastics manufacturing respectively processing companies are also important point sources and can release high volumes of plastic and microplastics locally (**Figure 2**) [12, 13].

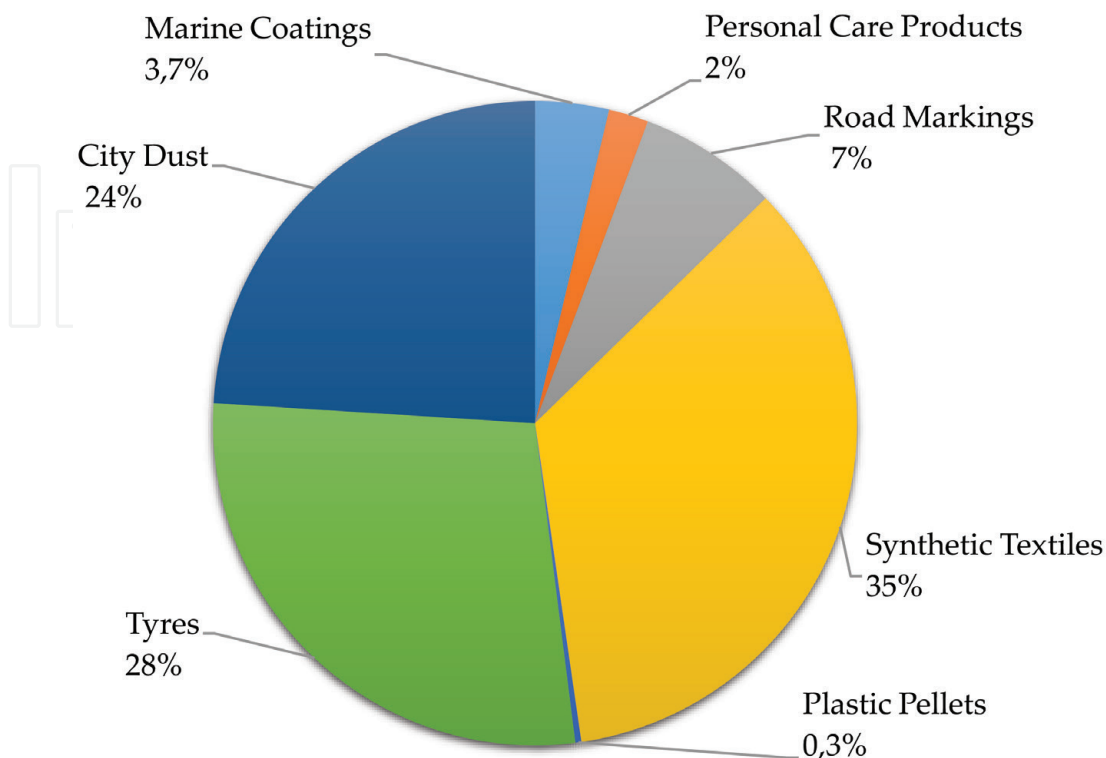


Figure 1. Global release of primary microplastics to the world oceans [7].

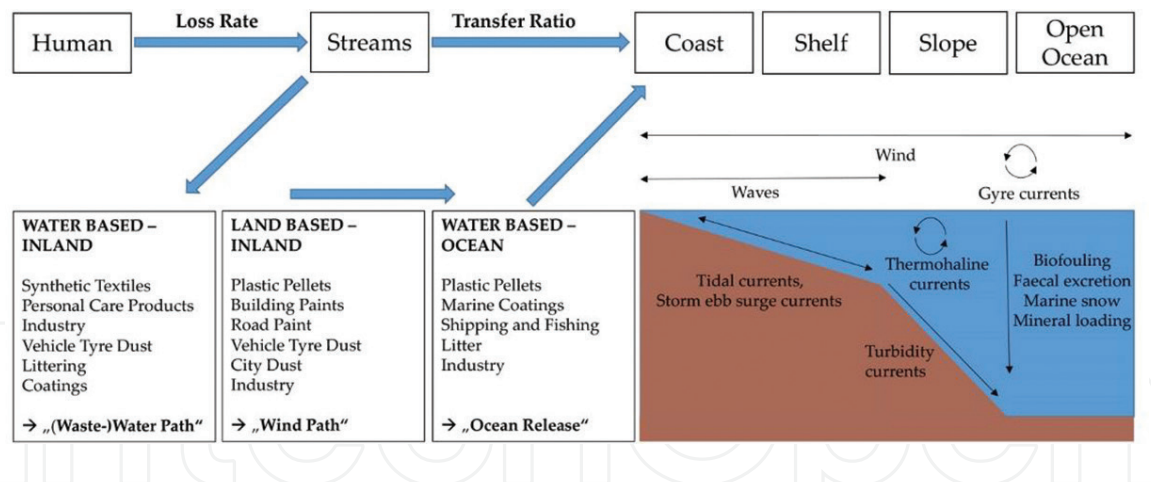


Figure 2.
 Microplastic inputs and transport paths into the ocean [7, 15].

Ports and industrial areas are especially contaminated with microplastic particles [14]. The majority of the microplastics remain near the shore [10]. In the Arabian Gulf along the coast, 4.38×10^4 – 1.46×10^6 microplastic particles/km² could be detected in the surface water [15].

Off the coast of South Africa, there were 257.9 ± 53.36 to 1215 ± 276.7 microplastic particles/m³ of water [12]. At the mouth of the Yangtze in the East China Sea, 4137.3 ± 2461.5 microplastic particles/m³ could be detected, whereby the concentration in the open sea was only 0.167 ± 0.138 microplastic particles/m³ [13].

The most common polymer types occurring in seawater are, in addition to polyethylene, polypropylene, and polystyrene, also polyamide, polyester, polymethylmethacrylate, polyvinyl chloride, polyoxymethylene, polyvinyl alcohol, polymethylacrylate, polyethylene terephthalate, alkyd resins, and polyurethane [16]. They are found in descending prevalence in the seawater.

The quantification of the inputs into the environment is, as a rule, based on a loss rate, which is calculated against the produced quantity of preproduced plastic [17]. The categorization of the industries, which manufacture preproduced plastic, is organized in producers (manufacture plastic material from raw materials), intermediaries, converters (convert preproduced plastic into products, or individual components), external waste disposers, and shipping companies (transport the material). By means of the difference between the respectively processed plastic quantities and the loss rate, the plastic quantities, which are released into the environment by the plastics industry alone, are revealed.

Forecasts assume an increasing plastic production volume in the future, which will lead to an increasing entry quantity of plastic and microplastics in the environment and seas [2]. In addition, microplastics arise continuously through the constant fragmentation of plastic already in the environment [5]. This leads to an ever higher contamination of the marine environment with microplastics.

Since the current analytical methods to detect microplastic in the aquatic environment have numerous shortcomings [18], the contamination of the marine environment can only be estimated. Particularly problematic here is that small plastic particles cannot be captured in most monitoring cases. The lower detection limit in the marine environment is usually 300 µm. With increased efforts, the lower detection limit can be reduced to 20–10 µm [16]. However, this is seldom practiced. Particles below the detection limit are not captured. Additionally, studies are not readily comparable, since there is no standardized monitoring procedure [18].

2. Seawater utilization

Seawater utilization can be divided in three primary use areas: the use for agriculture, for the home, and for industry [19]. While the principal portion is used for agriculture in developing countries, a significantly increased proportion for use in households and industry can be seen in industrialized countries. Advancing industrialization also causes increased water consumption. Over the last century, the world population has quadrupled, while the water demand has increased sevenfold.

In general, usable water comes from surface water, groundwater, or fossil aquifers. In order to increase the supply of usable water, processes such as the desalination of seawater have been moving into focus for some time [20]. Seawater has most commonly been used as a coolant in energy generation and in industrial processes so far. It is also used in mining to extract minerals as well as for the hydraulic fracturing of gas and oil. It is additionally applied in production processes, such as sea salt extraction, aquaculture, algal cultivation as well as food manufacturing [21]. It is also used for temperature moderation in buildings and areas as well as for cold water fishery (Figure 3).

Two characteristic economic seawater application sectors are seawater desalination and sea salt extraction. For sea salt extraction, seawater is diverted into large basins. Over time, the water evaporates by the heat of the sun and wind and the previously dissolved salt remains [22]. The media currently reports again and again about the contamination of sea salt with high quantities of microplastics. Thus, 50–280 microplastic particles/kg of salt were detected in Spanish sea salt and in Chinese sea salt 550–681 microplastic particles/kg of salt [23, 24].

Seawater desalination is the production of drinking water and process water for industrial facilities or power plants from seawater through the reduction of the salt content. The desalination can be based on various processes, which remove the salts and minerals from the water. To some extent, usable ancillary products like table salt accrue. In addition to the already present burden from anthropogenic stressors, the chemicals added to the seawater against fouling and scaling as well as the metals dissolved by corrosion threaten marine ecosystems, e.g., in the Red Sea. An

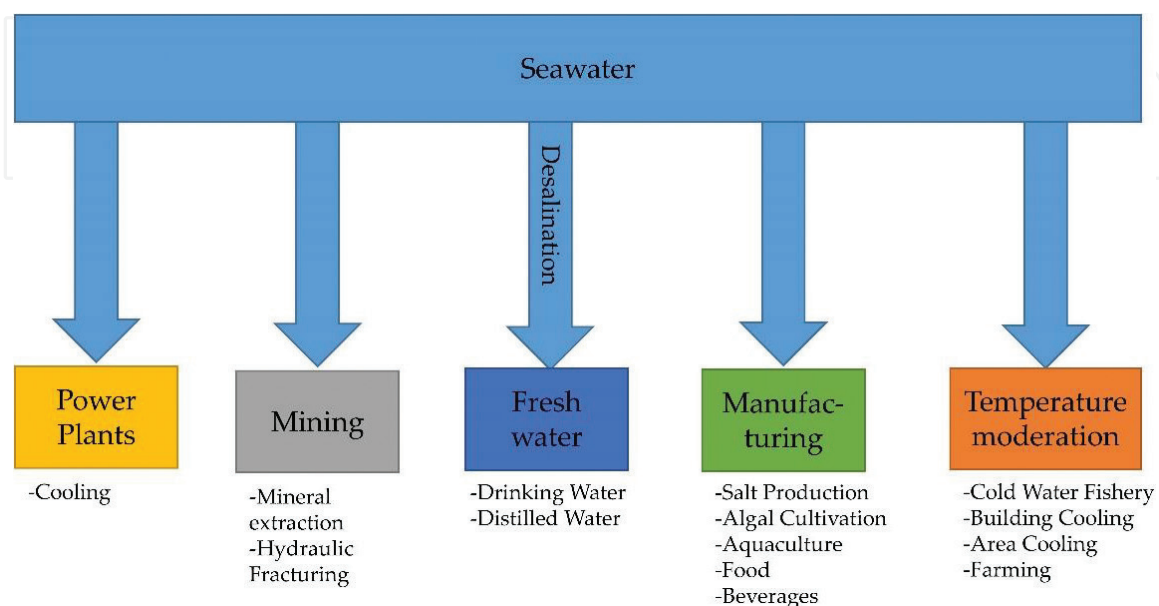


Figure 3. Overview of the different seawater applications [21].

investigation of 21 plants, which together produce 1.5 million m³/day, accounted for 2.7 kg of chlorides, 3.6 kg of copper, and 9.5 kg antiscaling agents piped into the sea per day of seawater desalination [25].

Seawater desalination is practiced in numerous coastal semiarid regions [20]. In addition to small plants in areas with insufficient infrastructure with only a few hundred cubic meters of water a day, there are also large desalination plants, e.g., in southern Europe (Barcelona Seawater, 200,000 m³/day), the USA (Claude Bud Lewis Carlsbad, 204,000 m³/day), Israel (Sorek, 624,000 m³/day), Australia (Kurnell, 250,000 m³/day), and the United Arab Emirates (Dschabal Ali Block M, >2,000,000 m³/day). Significant expansion of production capacities for seawater desalination is, for example, planned in the Persian Gulf. Due to the development of the steel, petrochemical, cement, aluminum, and energy industry, there will be a demand of roughly 940,000 m³/day only for use in these sectors until 2030 in Iran alone [26].

3. Impact of increasing microplastic burden on seawater utilization and the water use cycle

An increasing microplastic burden not only has implications for the costs and efficiency of the sea water utilization process, but also for the marine ecosystem and, as a consequence, also for humankind (Figure 4).

Bonded in microplastics, pollutants like, for example, dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), dioxins, or heavy metals can be transported and accumulated in organisms via ingested food [28]. Due to the manufacturing process, most polymer blends also contain harmful substances like softening agents or monomers, which in return can be released upon ingestion of the particles via food and exert a direct influence on the organism, since these substances are mostly classified as potentially harmful and/or carcinogenic [29]. It has already been shown in laboratory experiments that microplastics smaller than 150 µm can, after ingestion via food, enter the surrounding tissues, the bloodstream and, through these, the internal organs and also the brain [30]. There is then the risk of the formation of lesions and inflammations. Furthermore, oxidative stress, necrosis, and damage to DNA can be triggered, which again increases the risk of cancer. Neurological behavioral disorders are also possible [31]. Thus, there is a potential risk to human health from microplastics.

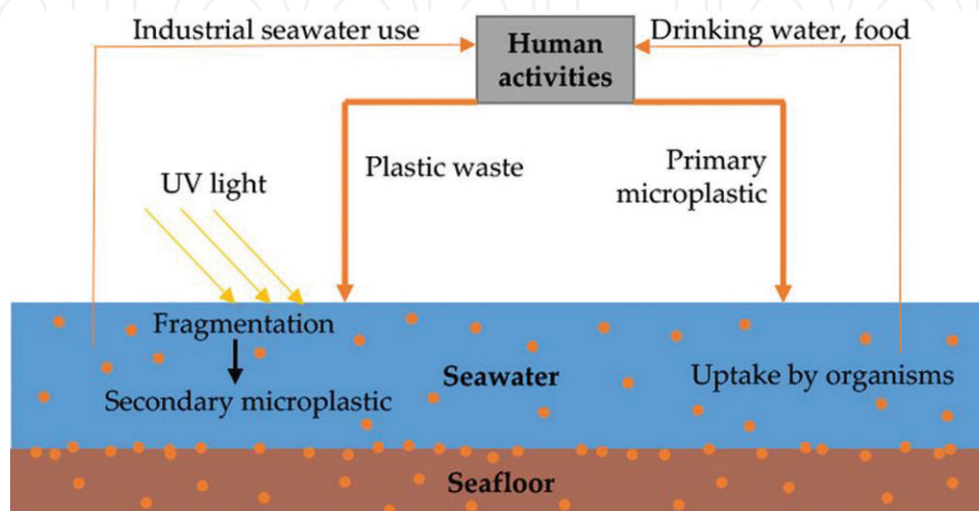


Figure 4.
Microplastics in the marine water cycle [27].

In addition to the decrease in improper disposal, the search for replacement substances and the prohibition of microplastics as a product addition for everyday products, ensuring that the aquiferous processes are free of microplastics also represents a chance to reduce the degree of contamination due to microplastics in the water cycle. Besides the implementation of new technologies for the purification of wastewater in sewage treatment plants, this also includes the conceptual and technical development of new add-on technologies in seawater utilization processes in order to filter microplastics out of the inflowing seawater and eliminate it prior to the seawater utilization processes.

4. Ecological-chemical approach to the reduction of the microplastic burden in seawater-based processes

At this time, there is no economical possibility yet to remove microplastics simply and cost-effectively from seawater. A promising research approach based on the adaptation of a concept by Herbort and Schuhen for freshwater systems and the simultaneous development of add-on technology for static (e.g., waterside plants) and mobile (e.g., ships) seawater utilization processes [32].

In the process developed by Herbort and Schuhen, silane-based microplastic agglomerates are formed according to the cloud point principle through the application of special organosilane-based precursors, which, via Van der Waals forces, have a high affinity to unreactive microplastics (IOCS, inert organic-chemical macromolecules) and, at the same time, a high reactivity in water. [32–35]. A Video shows the fixation process in a batch reactor for use in wastewater treatment [36].

Organosilanes are hybrid compounds of inorganic silanes and organic hydrocarbons [37]. Through the selection of the functional groups in the organic unit (functional design), it is possible to exploit an adaptable system for the respective application (e.g., removal of reactive and/or inert organic-chemical compounds). By means of the substituent pattern within the organic unit and also directly on the silicon atom, the affinity of the organosilanes can be adapted to various polymer types and, simultaneously, the reactivity respectively the stability can be controlled.

Organosilanes with corresponding reactivity can react to organic-inorganic hybrid silica gels in the sol-gel process [38, 39]. In the first step, disposal groups are split off and reactive silanol groups generated through hydrolysis. The silanol groups subsequently form silanone bonds in a condensation reaction and link the organosilanes via a bridging unit (**Figure 5**).

A three-dimensional networked hybrid silica gel forms, which is stabilized via the respective bridging unit. Through the selection of the disposal groups and the organic groups, the properties and reactivity of the organosilanes can be specifically controlled. The selection of the disposal groups is decisive for the hydrolyzability of the organosilanes [40, 41].

The organic groups influence the water solubility, the stability of the resulting silanols, and the affinity of the organosilanes respectively the ability of the resulting silanols to fix microplastic particles. By choosing specific organic groups, the affinity to different polymer types can be controlled. Groups with low polarity can be used to attach to polymers with lower polarity like polyethylene or polypropylene. More polar polymers containing, e.g., heteroatoms, like polyester or polyamide, can be fixed by using organic groups with a similar chemical structure and polarity.

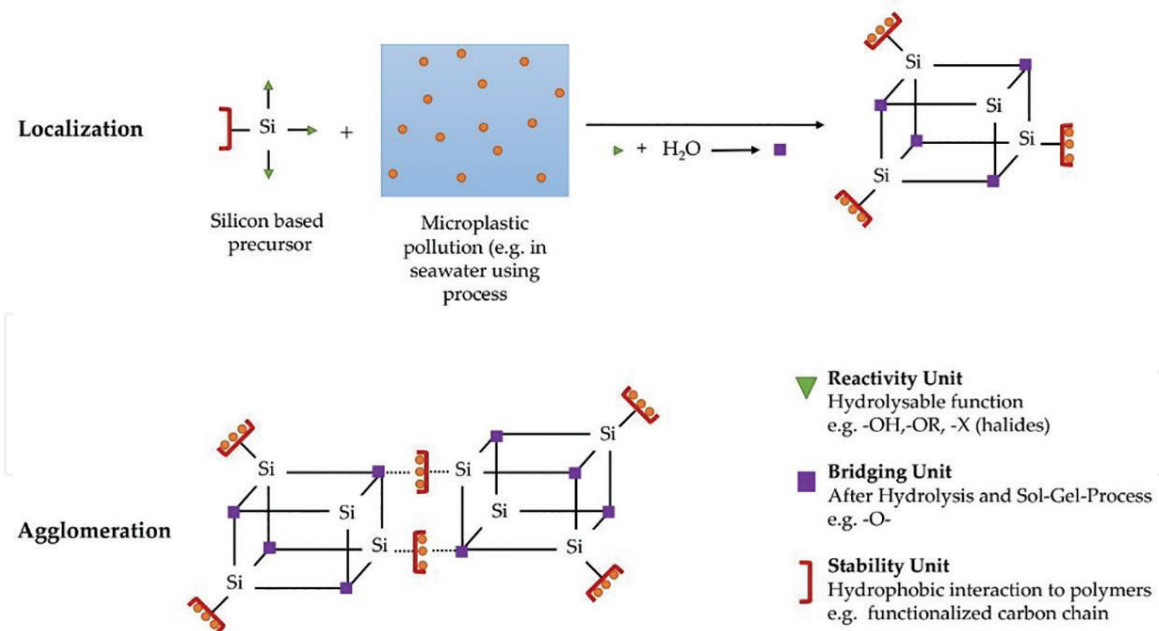


Figure 5.
 Localization and agglomeration of microplastic particles [42].

The interaction of the disposal groups and organic basis units must be so coordinated that the highest possible affinity to microplastics and optimal reaction kinetics are achieved [33]. The reaction kinetics takes on a decisive function within the research approach. It is influenced, among other things, by the water matrix and the temperature. Knowing that an increase in the water temperature accelerates the speed of the sol-gel process and that the temperature of seawater is subject to seasonal fluctuations and spatial variations, challenges are presented for the implementation of the concept in the seawater environment [39]. In addition, the factors of salinity, temperature, UV radiation, and pH value play a determining role and are also to be considered (**Figure 6**) [43].

Dissolved salts influence reaction speed and the reaction mechanism, for example, through the electrolyte effect [44, 45]. It results in the stabilization of the intermediate stages with higher ionic strength as well as catalytic effects or competitive influences of dissolved ions. The pH value influences reaction kinetics through the catalytic effect of hydroxide and oxonium ions [39]. Temperature differences directly influence the reaction speed [46, 47]. Thus, a temperature increase of 10°C is accompanied, as a rule, by approximately double the reaction speed. UV light can also facilitate the formation of reactive intermediate stages via a photocatalytic effect and thus accelerate the reaction [46]. However, it can also break down the precursors used or already linked molecules.

Initial experiments at a laboratory scale show that the salinity has a slowing influence on the fixation process and the entire process of agglomeration formation also works in an artificial salt water matrix. To produce the salt water (3.5% salt by mass), 27.5 g NaCl, 5 g MgCl₂, 2 g MgSO₄, 1 g KCl, and 0.5 g CaCl₂ were dissolved in distilled water. This results in a mass concentration of 58.8% chloride (Cl⁻), 29.6% sodium (Na⁺), 4.7% sulfate (SO₄²⁻), 4.9% magnesium (Mg²⁺), 1.5% calcium (Ca²⁺), and 0.5% potassium (K⁺).

Subsequently, 0.1 g polyethylene powder (PE) (average particle size 350 μm), 0.1 g polypropylene powder (PP) (average particle size 350 μm), and 0.1 g of a 50:50 mixture of PE and PP were stirred in a beaker with 1 l of salt water respectively distilled water at room temperature. After 24 h, 0.15 ml agglomeration reagent was added and the mixture was stirred for an additional 24 h. The formed

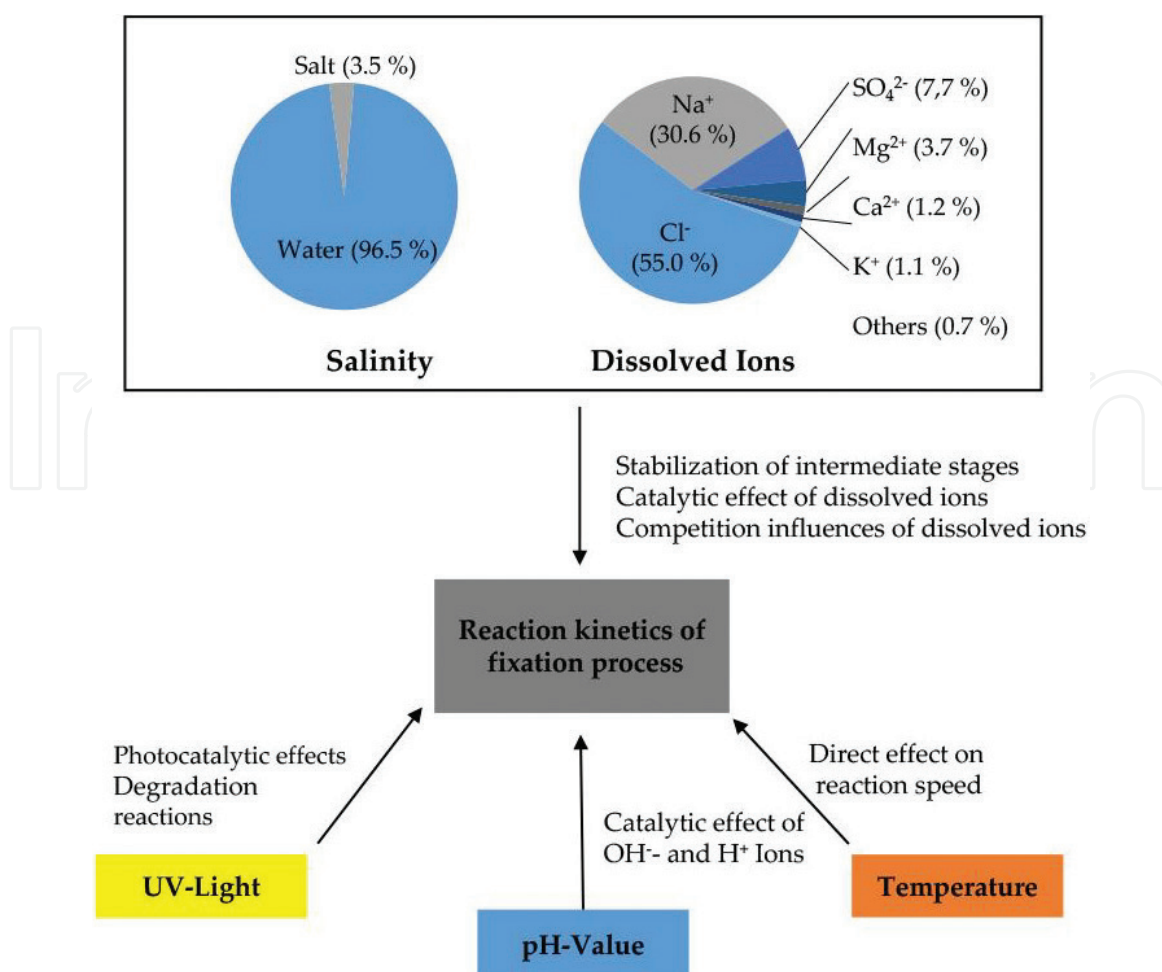


Figure 6.

Influence on the reaction kinetics of the fixation process in the marine environment (percentage by mass) [39, 43–47].

aggregates were removed and dried at 60°C for 24 h. ESEM images were taken using a FEI Quanta 250 ESEM (FEI Company, Hillsboro, USA) equipped with a large field detector (LFD). The chamber pressures were between 60 and 80 Pa and the acceleration voltage between 7 and 20 kV. The remaining water was filtered using a paper filter (Rotilabo 111A, 12–15 μm pore size). The tare weight of the filter was noted before filtration using a AX105DR (Mettler Toledo, Switzerland). Afterward, the filter was dried at 105°C for 24 h and weighted again, to check if there is remaining microplastic in the water (accuracy ±0.2 mg).

In distilled water, an aggregation of the microplastic particles begins 15 s after the addition of the agglomeration reagent. After 2–3 min, the agglomeration is completed and an aggregate is present, which contains all of the microplastics. In the artificially produced salt water samples, the agglomeration process begins after 10 min and is concluded after 15 min. It is, therefore, significantly slower, but nevertheless fixes all the microplastics. This shows that salt water has a stabilizing effect on the reactive intermediate stages and thus slows down the sol-gel process, whereby the agglomeration starts later and also takes longer. **Figure 7** shows ESEM images of the microplastic particles used and their aggregates formed during the fixation process respectively fragments of the aggregate prepared for the images. How the microplastic particles are linked and embedded by the agglomeration reagent can be observed, where a considerable increase in size results. As the agglomeration reagent reacts to a solid hybrid silica, which will be removed within the aggregates from the water, residues in the water will be avoided. To ensure a complete removal of the agglomeration reagent even in the trace substance range, further TOC analysis and particle analysis will be proceeded [48, 49].

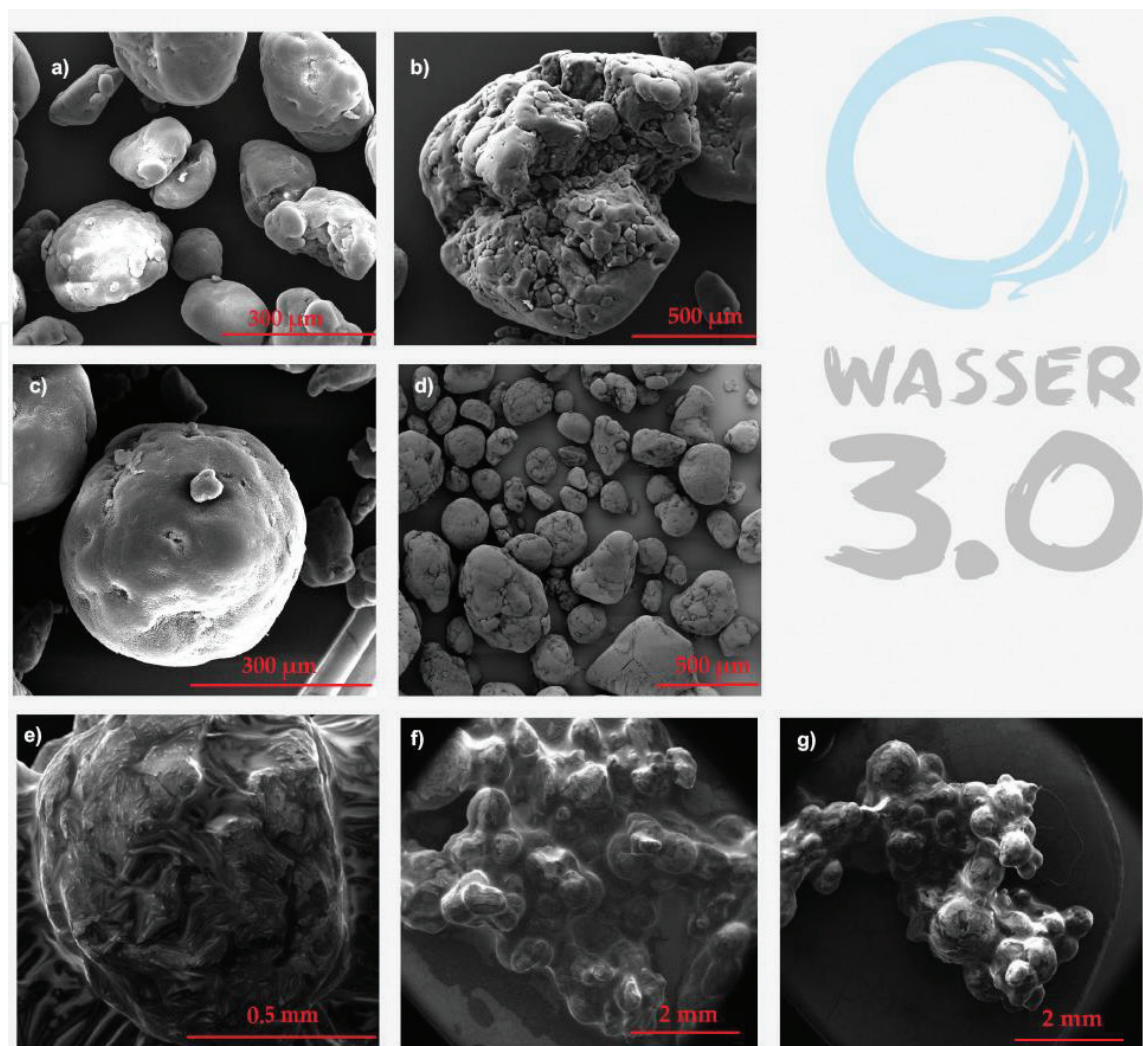


Figure 7.
SEM images of the microplastic blanks (a, b = PE; c, d = PP) and of the agglomerates formed during the fixation process (e = PE; f = PP; g = PE/PP (50:50)).

5. Procedural implementation of microplastic elimination in seawater utilization processes

The procedural implementation pursues the goal of increasing the service life of the existing desalination plants by already holding back the microplastic particles (0.1–5 μm) initially in pretreatment, which cause blockages of the membranes (pore size 0.002–0.1 μm). On the one hand, the service life of the microporous membranes can be thus extended and the operational expenses reduced (without the addition of suspect additives, such as, e.g., antiscalants) as well as, on the other hand, sustainably eliminating the much-criticized microplastic particles from the water cycle. As the removal is based on a physicochemical agglomeration process, it is not limited by particles size or shape like a filtration process. The agglomeration reagent can bind to fibers, films, and fragments in all size classes and fix them in big agglomerates. As a consequence, the quality of the water on the removal side near the coast/surface as well as on the output side will be improved through the reduction of the microplastic particle load.

In the application in sea salt extraction, contamination of the resulting sea salt and thus the transmission to people will be effectively avoided through the removal of microplastics from the seawater flowing into the evaporation basins.

This is possible through the combined development of a pretreatment stage of a series of stirred tanks and the inorganic-organic functional material. In addition, a high-performance cascade process is developed as add-on technology in order to

facilitate the material reaction and to make a throughput of $>600 \text{ m}^3$ a day possible. Continuous operation is sought by connecting several cascades. The adapted concept as well as the related technological implementation strategy provides for the first time the opportunity to remove plastic particles with a particle size of $<5 \mu\text{m}$ effectively and sustainably from salt water in an upstream, modular pretreatment step. The diagram of the process is presented in **Figure 8**.

The process is divided in the following stages:

- Inlet duct salt water/feed stream
- Dosing devices
- Mixing concept (in the reactor)
- Reactor
- Material discharge
- Outlet stream

The feed stream, that is the extracted seawater with unwanted microplastic load, is piped to the first partial reactor via an existing suction pipe. This should take place by means of upstream, abrasion, and corrosion-resistant pumps and use the suction pipes present in the existing seawater desalination plants. Depending on the load of the feed stream, a defined amount of the organosilanes is simultaneously added by means of the dosing device and blended with the salt water already in the first partial reactor through a mechanical mixing concept.

In accordance with the concept, the addition of the material takes place in several steps within the process. In this way, the required initialization period of the material and the reaction time can be responded to through the variable design, dimensioning, and number of dosing stages, mixing installations as well as partial reactors. For this purpose, können reactors of different sizes respectively different volumes can be used so that, for example, the reaction starts in the first partial reactor and continues to react optimally in the subsequent reactors. The organosilane is mixed with the salt water according to the required concentration in the respective partial reactors, at which time it is successively bonded to the microplastics to be removed. Through injection or chemical interaction, the concentration of free,

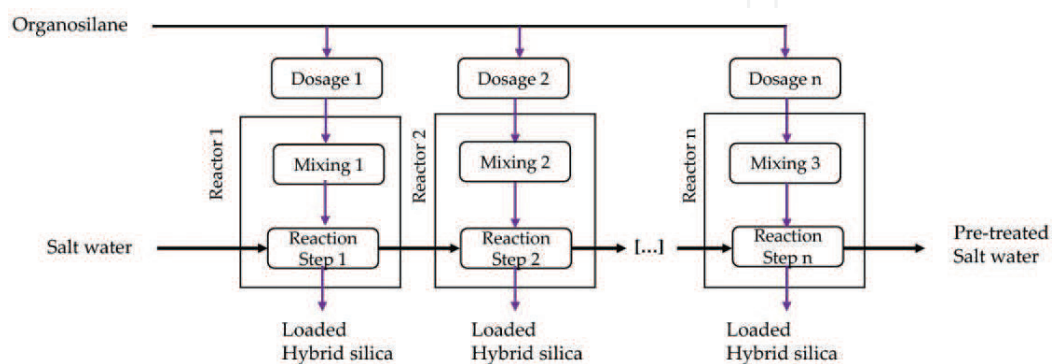


Figure 8.
Process flow chart.

Removal of microplastics from seawater (based on particle count)	≥85%
Removal of organics	Very high, >99%
Minimum size of removed particles (μm)	0.1
Use of additives	Low, product is an ecotoxicologically harmless agglomeration material
Reaction product (properties)	Particle load < 0.1 μm
Expected by-product (properties)	Loaded, inactive agglomeration material
Process and plant technology	
Process safety	High; in case of overdosing no ecotoxicologically negative effects
Plant availability	>95%
Plant requirements	Low, installation surface for container solution
Number of process steps	1 (agglomeration-flotation step)
Scalability	High, modularizable, and adaptable to degree of pollution

Table 1.
Technical target criteria.

nonbonded microplastic particles should continuously decrease along the length of the reactor respectively the residence time. A consistent residence time of the material in the reactor is needed so that a complete conversion can be surmised. This is essential for the process, since an incomplete conversion would mean additional burdens through further foreign substances/particles.

In order to prevent the disintegration of the agglomerates, the reactor has a strict and clearly defined residence time distribution (RTD) so that ideally all particles can pass through the reactor in the same ideal time frame and grow and that the disintegration of the agglomerates can be avoided. The implementation of microplastic elimination in seawater utilization plants pursues the technical target criteria presented in **Table 1**.

6. Conclusions

The innovative add-on technology for the removal of microplastics from industrial seawater utilization plants pursues the first problem solution regarding the risk of blocking from the immense microplastic particle load in the sea, among other things, in industrial, membrane-based seawater desalination plants (especially RO plants). Due to the significant reduction of the microplastic load in the pretreatment stage, alleviation results for the downstream RO membranes. The service life of the RO membranes will be significantly increased and the membranes can, thanks to the improved performance, be operated on a smaller scale and more cost-effectively.

Through the application of new add-on technology in sea salt extraction, the entry of potentially harmful microplastics in sea salt is reduced and thus, at the same time, also the contamination of everyday food. Based on the future increasing contamination of the oceans with microplastics, this technology helps to ensure the sustainable use of seawater.

Acknowledgements

The research projects of Wasser 3.0 (www.wasserdreinull.de) are conducted by means of the financial support by the German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy through the provision of ZIM (Central Innovation Program for SME) project funds. The enterprise abcr GmbH (www.abcr.de) from Karlsruhe (Germany) and Zahnen Technik GmbH (www.zahnen-technik.de) from Arzfeld (Germany) are directly involved in the project as industrial partners for the material science scale-up as well as for plant construction and engineering. Michael Sturm thanks the German Federal Environmental Foundation (DBU) for the support with a PhD scholarships (Aktenzeichen: 80018/174). The authors thank Carolin Hiller, Lukas Pohl, and Laura O'Connell for their contributions.

Conflict of interest

We have no conflict of interest to declare. This research has not been submitted for publication nor has it been published in whole or in part elsewhere. We attest to the fact that all authors listed on the title page have contributed significantly to the work, have read the manuscript, attest to the validity and legitimacy of the data and its interpretation, and agree to its submission to the book.

Author details

Katrin Schuhen^{1,2*}, Michael Toni Sturm^{1,3,4} and Adrian Frank Herbort^{1,3}

1 Wasser 3.0/abcr GmbH, Karlsruhe, Germany

2 Wasser 3.0/Zahnen Technik, Arzfeld, Germany

3 Institute for Environmental Sciences Landau, University of Koblenz–Landau, Germany

4 Water Chemistry and Water Technology, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Engler-Bunte-Institute, Karlsruhe, Germany

*Address all correspondence to: schuhen@wasserdreinull.de

IntechOpen

© 2018 The Author(s). Licensee IntechOpen. This chapter is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. 

References

- [1] Bigg GR, Jickells TD, Liss PS, Osborn TJ. The role of the oceans in climate. *International Journal of Climatology*. 2003;**23**:1127-1159. DOI: 10.1002/joc.926
- [2] Jambeck JR, Geyer R, Wilcox C, Siegler TR, Perryman M, Andrady A, et al. Marine pollution. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*. 2015;**347**:768-771. DOI: 10.1126/science.1260352
- [3] Bergmann M, Gutow L, Klages M, editors. *Marine Anthropogenic Litter*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing; 2015. DOI 10.1007/978-3-319-16510-3
- [4] Macfadyen G, Huntington T, Cappell R. *Abandoned, Lost or Otherwise Discarded Fishing Gear*. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations; 2009
- [5] Barnes DKA, Galgani F, Thompson RC, Barlaz M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society, B: Biological Sciences*. 2009;**364**:1985-1998. DOI: 10.1098/rstb.2008.0205
- [6] Peeken I, Primpke S, Beyer B, Gütermann J, Katlein C, Krumpfen T, et al. Arctic Sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic. *Nature Communications*. 2018;**9**:1505. DOI: 10.1038/s41467-018-03825-5
- [7] Boucher J, Friot D. *Primary Microplastics in the Oceans: A Global Evaluation of Sources*. Gland, Switzerland: IUCN International Union for Conservation of Nature; 2017
- [8] Driedger AGJ, Dürr HH, Mitchell K, van Cappellen P. Plastic debris in the Laurentian great lakes: A review. *Journal of Great Lakes Research*. 2015;**41**:9-19. DOI: 10.1016/j.jglr.2014.12.020
- [9] Wang W, Ndungu AW, Li Z, Wang J. Microplastics pollution in inland freshwaters of China: A case study in urban surface waters of Wuhan, China. *Science of the Total Environment*. 2016;**575**:1369-1374. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.09.213
- [10] Lebreton LC-M, Greer SD, Borrero JC. Numerical modelling of floating debris in the world's oceans. *Marine Pollution Bulletin*. 2012;**64**:653-661. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.10.027
- [11] Abayomi OA, Range P, Al-Ghouti MA, Obbard JP, Almeer SH, Ben-Hamadou R. Microplastics in coastal environments of the Arabian gulf. *Marine Pollution Bulletin*. 2017;**124**:181-188. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.07.011
- [12] Nel HA, Froneman PW. A quantitative analysis of microplastic pollution along the south-eastern coastline of South Africa. *Marine Pollution Bulletin*. 2015;**101**:274-279. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.09.043
- [13] Zhao S, Zhu L, Wang T, Li D. Suspended microplastics in the surface water of the Yangtze estuary system, China: First observations on occurrence, distribution. *Marine Pollution Bulletin*. 2014;**86**:562-568. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.06.032
- [14] Claessens M, Meester S d, van Landuyt L, Clerck K d, Janssen CR. Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Marine Pollution Bulletin*. 2011;**62**:2199-2204. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.06.030
- [15] Zalasiewicz J, Waters CN, Ivar do Sul JA, Corcoran PL, Barnosky AD, Cearreta A, et al. The geological cycle of

- plastics and their use as a stratigraphic indicator of the anthropocene. *Anthropocene*. 2016;**13**:4-17. DOI: 10.1016/j.ancene.2016.01.002
- [16] Hidalgo-Ruz V, Gutow L, Thompson RC, Thiel M. Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. *Environmental Science & Technology*. 2012;**46**:3060-3075. DOI: 10.1021/es2031505
- [17] Hann S, Sherrington C, Jamieson O, Hickman M, Kershaw P, Bapasola A, et al. Investigating Options for Reducing Releases in The Aquatic Environment of Microplastics Emitted By (but not intentionally added in) Products. 2017. Available from: <http://www.eumicroplastics.com/eumpwp/wpcontent/uploads/investigating-options-eunomia-draftreport-v4-main-report-public.pdf> [Accessed: November 4, 2017]
- [18] Löder MGJ, Gerdt G. Methodology used for the detection and identification of microplastics—A critical appraisal. In: Bergmann M, Gutow L, Klages M, editors. *Marine Anthropogenic Litter*. Cham: Springer International Publishing; 2015. pp. 201-227. DOI: 10.1007/978-3-319-16510-3_8
- [19] UNDP. *Beyond Scarcity: Power, Poverty and the Global Water Crisis*. New York, NY: UNDP; 2006
- [20] Lattemann S, Höpner T. Environmental impact and impact assessment of seawater desalination. *Desalination*. 2008;**220**:1-15. DOI: 10.1016/j.desal.2007.03.009
- [21] Maupin MM, Kenny JF, Huston SS, Lovelace JK, Barber NL, Linsey KS. Estimated use of water in the United States in 2010. In: Geological Survey Circular 1405. 2010. DOI: 10.3133/cir1405. 56 p
- [22] Sha Z, editor. 9th International Symposium on Salt, held in Beijing International Convention Center; from September 4-7; Beijing, China. 2009
- [23] Iñiguez ME, Conesa JA, Fullana A. Microplastics in Spanish table salt. *Scientific Reports*. 2017;**7**:8620. DOI: 10.1038/s41598-017-09128-x
- [24] Yang D, Shi H, Li L, Li J, Jabeen K, Kolandhasamy P. Microplastic pollution in table salts from China. *Environmental Science & Technology*. 2015;**49**:13622-13627. DOI: 10.1021/acs.est.5b03163
- [25] Hoepner T, Lattemann S. Chemical impacts from seawater desalination plants—A case study of the northern Red Sea. *Desalination*. 2003;**152**:133-140. DOI: 10.1016/S0011-9164(02)01056-1
- [26] Bagher M. Desalination Opportunities in Iran, World Water-Tech Innovation Summit; 21 February 2018; London
- [27] Bertling R, Bertling J, Hiebel M. Fraunhofer UMSICHT nimmt Stellung. Thema: Mikroplastik: Fraunhofer UMSICHT; 2017
- [28] Ziccardi LM, Edgington A, Hentz K, Kulacki KJ, Kane Driscoll S. Microplastics as vectors for bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals in the marine environment: A state-of-the-science review. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2016;**35**:1667-1676. DOI: 10.1002/etc.3461
- [29] Lithner D, Larsson A, Dave G. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science of the Total Environment*. 2011;**409**:3309-3324. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.04.038

- [30] Lusher A, Hollman PCH, Mendoza-Hill J. *Microplastics in Fisheries and Aquaculture: Status of Knowledge on their Occurrence and Implications for Aquatic Organisms and Food Safety*. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations; 2017
- [31] Rafiee M, Dargahi L, Eslami A, Beirami E, Jahangiri-Rad M, Sabour S, et al. Neurobehavioral assessment of rats exposed to pristine polystyrene nanoplastics upon oral exposure. *Chemosphere*. 2018;**193**:745-753. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.076
- [32] Herbort AF, Schuhen K. A concept for the removal of microplastics from the marine environment with innovative host-guest relationships. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016;**24**(12):1-5. DOI: 10.1007/s11356-016-7216-x
- [33] Herbort AF, Sturm MT, Schuhen K. 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 International*. 2018;**25**(15):15226-15234. DOI: 10.1007/s11356-018-1981-7
- [34] Schuhen K. Hybridkiesel-säurematerial, Insbesondere Zur Fixierung Anthropogener Verunreinigungen Aus Einem Aquatischen Umfeld; April 17, 2015
- [35] Herbort AF, Sturm MT, Fiedler S, Abkai G, Schuhen K. Alkoxy-silyl induced agglomeration: A new approach for the sustainable removal of microplastic from aquatic systems. *Journal of Polymers and the Environment*. 2018;**62**:1596. DOI: 10.1007/s10924-018-1287-3
- [36] Wasser 3.0 www.wasserdreinull.de. Wasser 3.0: Mikroplastikentfernung. 2018. Available from: <https://www.youtube.com/watch?v=svwN4pamXAg> [Accessed: 24 May, 2018]
- [37] Auner N, Weis J. *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*. Weinheim, New York: VCH; 1994
- [38] Moreau JJE, Vellutini L, Man C, Wong M, Bied C, Bantignies J-L, et al. Self-organized hybrid silica with long-range ordered lamellar structure. *Journal of the American Chemical Society*. 2001;**123**:7957-7958. DOI: 10.1021/ja016053d
- [39] Corriu R, Leclercq D. Neue Entwicklungen der Molekülchemie für sol-gel-prozesse. *Angewandte Chemie*. 1996;**108**:1524-1540. DOI: 10.1002/ange.19961081305
- [40] Bernards TNM, van Bommel MJ, Boonstra AH. Hydrolysis-condensation processes of the tetra-alkoxysilanes TPOS, TEOS and TMOS in some alcoholic solvents. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1991;**134**:1-13. DOI: 10.1016/0022-3093(91)90005-Q
- [41] Hurkes N, Ehmann HMA, List M, Spirk S, Bussiek M, Belaj F, et al. Silanol-based surfactants: Synthetic access and properties of an innovative class of environmentally benign detergents. *Chemistry*. 2014;**20**:9330-9335. DOI: 10.1002/chem.201402857
- [42] Herbort AF, Schuhen K. Patent Pending; Notifying number 102018203185.1, Submission date 02.03.2018
- [43] Fent K. Einfluss von umweltafaktoren: Temperatur, salinität und UV-strahlung. In: Fent K, editor. *Ökotoxikologie*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag; 2013. DOI: 10.1055/b-0034-98977
- [44] Rahman IA, Vejayakumaran P, Sipaut CS, Ismail J, Abu Bakar M,

Adnan R, et al. Effect of anion electrolytes on the formation of silica nanoparticles via the sol-gel process. *Ceramics International*. 2006;**32**:691-699. DOI: 10.1016/j.ceramint.2005.05.004

[45] Cook D. *Lotus Illustrated Dictionary of Chemistry*. New Delhi: Lotus Press; 2004

[46] Schwarzenbach RP, Gschwend PM, Imboden DM. *Environmental Organic Chemistry*. 2nd ed. Hoboken, N.J: Wiley; 2005

[47] Hench LL, West JK. The sol-gel process. *Chemical Reviews*. 1990;**90**: 33-72. DOI: 10.1021/cr00099a003

[48] Sturm MT, Wilde A, Kluczka S, Schuhen K. Detektion von Mikroplastik im (Ab-)Wasser – Die Suche nach der Nadel im Heuhaufen? *Analytik-News – Das Online-Labormagazin*. 2018;**5**:1-6

[49] Herbort AF, Sturm MT, Hiller C, Schuhen K. Nano- und Mikroplastik – Braucht es eine komplizierte Einzelstoffdetektion bei der Gewässeranalytik? Umdenken mit dem Wasser 3.0 – PEI?! *GIT Labor-Fachzeitschrift*. 2017;**3**:32-35

Appendix A.6

Sturm, M.T., Herbolt, A.F., Horn, H., Schuhen, K.: Comparative study of the influence of linear and branched alkyltrichlorosilanes on the removal efficiency of polyethylene and polypropylene based microplastic particles from aquatic environment, *Environmental Science and Pollution Research* (2020), veröffentlicht am 09.01.2020, DOI: 10.1007/s11356-020-07712-9.



Comparative study of the influence of linear and branched alkyltrichlorosilanes on the removal efficiency of polyethylene and polypropylene-based microplastic particles from water

Michael Toni Sturm^{1,2} · Adrian Frank Herbort^{1,3} · Harald Horn^{2,4} · Katrin Schuhen¹

Received: 25 April 2019 / Accepted: 9 January 2020

© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

Abstract

Microplastics are a global environmental pollution. Due to this fact, new solutions are needed to reduce the amount in various aquatic environments. A new concept introduced by Herbort and Schuhen from the year 2016 describes the agglomeration of microplastics in water using silicon-based precursors. In the study presented here, alkyltrichlorosilanes with different linear and branched alkyl groups and a chain length between 1 and 18 carbon (C-) atoms are investigated for their suitability to fix microplastics (mixtures of polyethylene (PE) and polypropylene (PP)) and to form larger agglomerates. As the alkyl group has a major influence on the reaction rate and agglomeration behavior, we present here the extensive data collection of the evaluation of the best case. The removal efficiency is determined gravimetrically. The reaction behavior and the fixation process are characterized by hydrolysis kinetics. ²⁹Si-MAS-NMR spectroscopy, IR spectroscopy, and thermogravimetry (TGA) are used to characterize the chemical composition of the agglomerates. Finally, the use of optical coherence tomography (OCT) allows the visualization of the formed agglomerates. The results show that the different alkyl groups have a strong impact on the suitability of the alkyltrichlorosilanes for the agglomeration, as they influence the hydrolysis and condensation kinetics in water and the affinity to the microplastics. Best suited for microplastic removal were intermediate chain length between 3 and 5 C-atoms.

Keywords Microplastic removal · Polymer elimination · Agglomeration-fixation-reaction · Sterical effects · Alkyl-substituted chlorosilanes · Sol-gel process · Environmental pollution · Aquatic pollution

Responsible editor: Philippe Garrigues

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11356-020-07712-9>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Katrin Schuhen
schuhen@wasserdreinull.de

¹ Wasser 3.0 / abcr GmbH, Im Schlehert 10,
76187 Karlsruhe, Germany

² Engler-Bunte-Institut (EBI), Chair of Water Chemistry and Water Technology, Karlsruhe Institute of Technology (KIT),
Engler-Bunte-Ring 9a, 76131 Karlsruhe, Germany

³ Institute for Environmental Science, Organic- and Ecological Chemistry, University of Koblenz-Landau, Fortstr. 7,
76829 Landau, Germany

⁴ Water Chemistry and Water Technology, DVGW Research Laboratories, Engler-Bunte-Ring 9a, 76131 Karlsruhe, Germany

Introduction

Microplastics in the aquatic environment

Microplastics are currently one of the biggest and most discussed environmental problems. Since the start of mass production of plastic in the 1950s, it has become an integral part of everyday life (Geyer et al. 2017; Thompson et al. 2004). By definition, the collective term “plastic” refers to synthetically produced organic chemical polymer compounds of anthropogenic origin. Large quantities of plastic, including plastic waste, are released into the environment because of improper disposal and lack of waste management systems. A particular problem here is the persistence of plastics against environmental influences (Fig. 1). This results in poor degradability, which means that the plastic remains in the environment for a very long time, fragments over time, and forms ever smaller plastic particles (particles < 5 mm are referred to as

Microplastics in the environment	
Properties	<ul style="list-style-type: none"> - Density depended behavior (drifting on the water surface, floating, sinking to the ground) - Chemically inert and hydrophobic - Durable
Degradation	<ul style="list-style-type: none"> - No direct degradation - Fragmentation - Leaching of additives - Surface changes
Transport	<ul style="list-style-type: none"> - Transport through wind, waves and currents - Distribution in water, soil and air - Transport through food chain
Effects	<ul style="list-style-type: none"> -Harmful to organisms -Influence on ecosystems -Leaching of additives and monomers -Transport of organic pollutants

Fig. 1 Summary of properties, degradation, transport, and effects of microplastics in the environment (Bergmann et al. 2015)

microplastics) (Barnes et al. 2009; Thompson et al. 2004). Microplastics can also be introduced directly into the environment, e.g., as an ingredient of cosmetics, as textile fibers or tire abrasion (Herbert et al. 2017; Sundt et al. 2014). Through transport processes, the plastics or microplastics are distributed in the environment and have already been detected in all parts of the environment. Thus, ecosystems and organisms are exposed to microplastics, which they have a negative effect on (Galloway et al. 2017; Law and Thompson 2014; Horton et al. 2017). Due to the continuously increasing inputs and constant fragmentation, there is an ever-increasing burden of microplastics on the environment (Thompson et al. 2004).

Due to the heterogeneous distribution of microplastics in the environment and the non-standardized sampling and detection methods, the information on the concentrations of microplastics in the environment shows high variations among different studies. For example, studies in the Mediterranean Sea found values ranging from 0.17 ± 0.32 to 3.13 ± 4.95 microplastic particles / m^3 (Suaria et al. 2016).

Different studies showed that industrial and municipal wastewater treatment plants are important point sources for the discharge of microplastics into to the environment (Lechner and Ramler 2015; Browne et al. 2011). At the sampling of the effluent of 12 municipal wastewater treatment plants in Germany concentrations between 0.26 and 13.7 microplastic particles/liter (MP/l) were found, while a study in Denmark found 29–447 microplastic particles/l (Mintenig et al. 2016; Simon et al. 2018).

In order to reduce the input into the environment, it is necessary to remove microplastics from the water of point dischargers, such as municipal and industrial wastewater treatment plants (Talvitie et al. 2017). Due to the fact that microplastics can also be a disruptive factor (fouling,

contamination, and resulting health risk) in water use processes (e.g., water treatment or sea salt extraction), the particles need to be removed previously (Ma et al. 2019; Amy et al. 2017; Peixoto et al. 2019; Barboza et al. 2018; Iñiguez et al. 2017). Commonly used flocculants turned out to be ineffective and/or cost-intensive for the total sum of microplastic particles, which calls for novel methods for microplastics coagulation (Ma et al. 2019).

How does the novel agglomeration-fixation reaction work?

Inorganic-organic hybrid silica gels are compounds of an inorganic silicon-oxygen compound with one, two, or three organic functionalities (Brinker and Scherer 1990; Iler 2004). In the sol-gel process, an inorganic-organic macromolecule in the form of a highly cross-linked solid is formed by successive hydrolysis and condensation of the precursors (Fig. 2).

In the first reaction step, leaving groups are hydrolyzed to highly reactive silanol groups, which connect the precursors in the second reaction step to each other by forming siloxane bonds. This leads to the growth of a three-dimensional network, a so-called hybrid silica. By adjusting the sol-gel conditions such as the proportion of water, the solvent, the temperature, the pH value, the addition of catalysts and the precursor/solvent ratio, the reaction can be controlled in terms

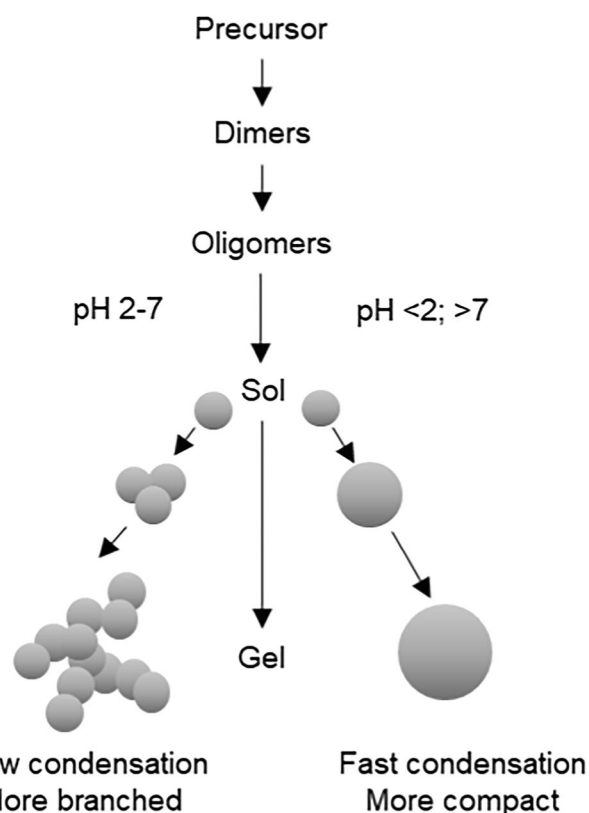


Fig. 2 Schematic representation of the reaction course of the sol-gel process (Bögershausen 2004)

of reaction speed and product formation, among other things (Iler 2004, Sakka 2008).

The choice of the leaving group (e.g., -Cl, -OR, -OH) is decisive for the consideration of hydrolysis and condensation kinetics (Perchacz et al. 2015; Corriu and Nguyen 2009; Brinker 1988; Hench and West 1990). Depending on the choice of the leaving group and the influence of the organic part, the reactivity of the precursors and thus the structure of the hybrid silica gel and its inclusion behavior toward particles, e.g., microplastics, can be influenced (Herbort and Schuhen 2016; Herbort et al. 2018a, b). The reason for this behavior lies in steric effects, inductive effects, resonance effects, and their polarizability (Hook 1996; Loy et al. 2000). The organic unit can additionally induce a self-organization process. The pre-organizing function is generated by van der Waals interactions, hydrogen bonds, and/or dipole-dipole interactions (Moreau et al. 2004; Hoffmann et al. 2006).

Silicon-based precursors for microplastic reduction (Wasser 3.0 PE-X)

A conceptual approach of Herbort and Schuhen from the year 2016 describes the use of silicon-based precursors for microplastic elimination and was adapted for the technical application in 2018 (Herbort and Schuhen 2016, Schuhen 2016, Herbort et al. 2018a, b). The concept consists of two process steps, taking place during the sol-gel process of the silicon-based precursors in water: particle localization and immediate fixation. When added to water, the organosilanes

attached to the surface of the microplastic particles due to the affinity of their organic groups to the surface of the microplastics by van-der-Waals interactions (self-organization). Subsequently, the water-induced sol-gel process described in the previous section leads to the linkage of the silicon-based precursors to each other. Thus, colliding microplastic particles attach to each other and collect in large agglomerates (localization), which are chemically bound by the ongoing sol-gel process (fixation). This results in the formation of large agglomerates (> 1 cm) which can be removed using a simple and, therefore, more cost-effective filtration process (Herbort et al. 2018b). Initially, the precursors were alkoxy-silyl-functionalized derivatives with a large organic-chemical residue containing different heteroatoms (e.g., O, N) (Fig. A1). In the course of adapting the concept of agglomeration fixation to polymer mixtures, the use of different alkyltrichlorosilanes provides the best results (scheme 1).

Materials and methods

Chemicals and reagents

The company LyondellBasell (Basell Polyolefine GmbH, Frankfurt am Main, Germany) provided PE (LDPE, HDPE) and PP polymers with a size of 1 μm to 1 mm. The alkyltrichlorosilanes used are purchased from the company abcr GmbH (Karlsruhe, Germany) (Table 1).

Scheme 1 Reaction mechanism of alkyltrichlorosilanes in water (MP microplastic particles) (Iler 2004, Herbort et al. 2018a, b)

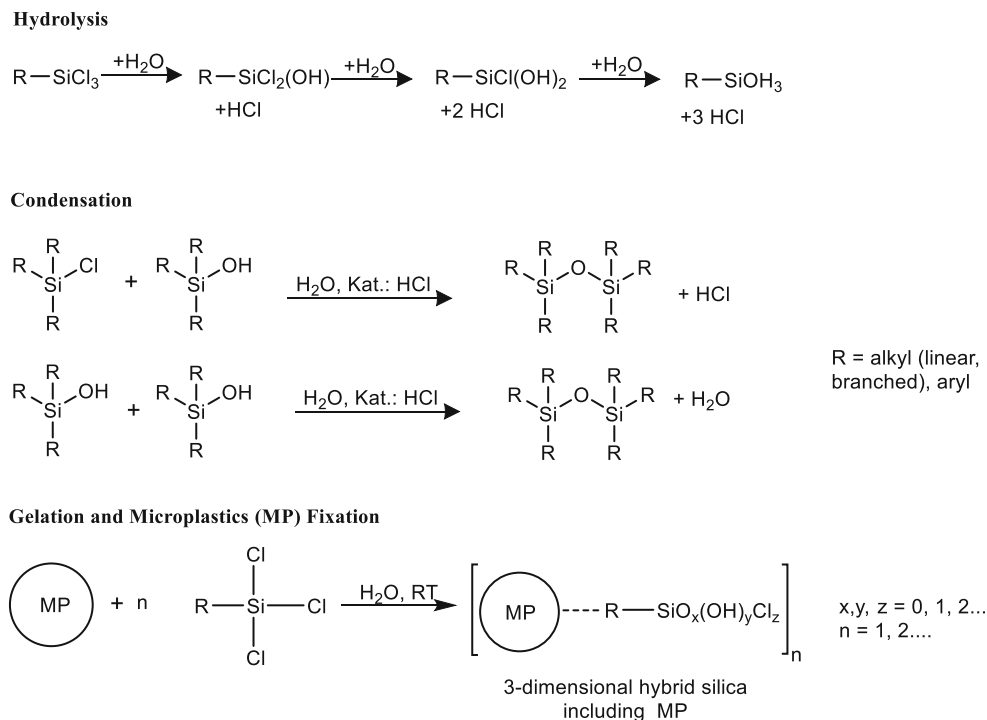


Table 1 Overview of chemicals used

Name	CAS.no.	Number of carbons
Methyltrichlorosilane	75-79-6	C1
n-Propyltrichlorosilane	141-57-1	C3
Isopropyltrichlorosilane	4170-46-1	C3
n-Butyltrichlorosilane	7521-80-4	C4
Isobutyltrichlorosilane	18169-57-8	C4
t-Butyltrichlorosilane	18171-74-9	C4
Pentyltrichlorosilane (isomers)	107-72-2	C5
n-Hexyltrichlorosilane	928-65-4	C6
Thexyltrichlorosilane	18151-53-6	C6
(3,3-Dimethylbutyl)trichlorosilane	105732-02-3	C6
n-Octyltrichlorosilane	5283-66-9	C8
n-Decyltrichlorosilane	13829-21-5	C10
n-Undecyltrichlorosilane	18052-07-8	C11
n-Dodecyltrichlorosilane	4484-72-4	C12
n-Hexadecyltrichlorosilane	5894-60-0	C16
n-Octadecyltrichlorosilane (5–10% isomers)	112-04-9	C18

Overview of analytical methods and processes

The microplastic-free hybrid silica gel samples used for the analysis were produced analogously to the experimental setup for determining the quantitative determination of polymer removal (2.3) without the addition of polymers.

IR spectra ($4500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, resolution 1 cm^{-1}) of the aggregates and hybrid silica gels were recorded with the ATR-FTIR spectrometer Vertex 70, Bruker, Ettlingen, Germany. The aggregates and gels had previously been dried for 24 h at $105\text{ }^{\circ}\text{C}$.

FK-NMR spectra were recorded with the device Avance 400 WB, Bruker, Ettlingen, Germany. For the ^{29}Si SP MAS measurement, a 4 mm MAS-NMR sample head with 4 mm zirconium dioxide rotors and a rotation frequency of 3 kHz was used. The spectra were obtained at 79.5 MHz and $\pi/2$ pulse (5 ms) and recycle delay of 30 s. Hexamethyldisiloxane was used as the standard. The aggregates and hybrid silica gels had previously been dried for 24 h at $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. The peaks are divided into T-peaks according to the number of siloxane bonds (Hook 1996; Loy et al. 2000).

Images of the formed aggregates (in wet state) were taken by optical coherence tomography (OCT) (GANYMEDE I, Thorlabs GmbH, Lübeck, Germany). An area of $6.5 \times 7 \times 1\text{ mm}$ was scanned with a resolution of $10\text{ }\mu\text{m}$ on the x- and y-axis and $2.08\text{ }\mu\text{m}$ on the z-axis.

Thermogravimetry (TGA) was measured with a Q5000 IR from TA Instruments. Starting temperature was at $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, purge gas 1: nitrogen 5.0; 25 ml/min with a heating rate of $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The gas switching temperature was at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, purge gas 2: oxygen 5.0; 0.25 ml/min with a heating rate of $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and final temperature of $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. A platinum crucible was used.

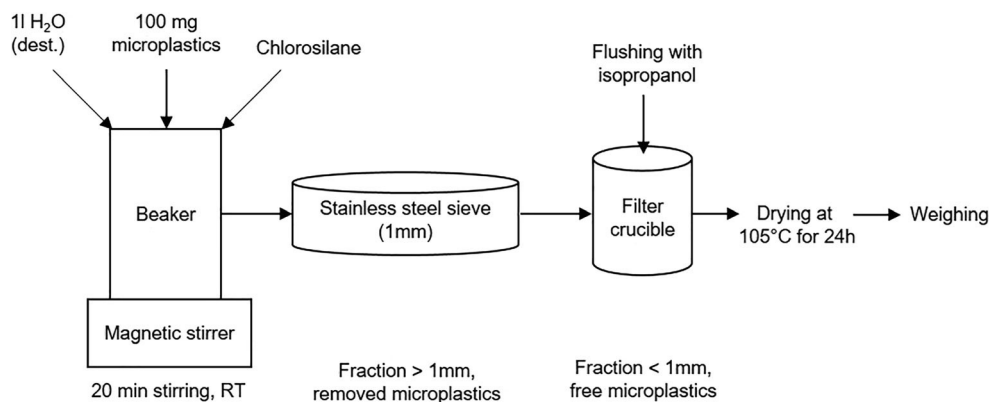
Evaluation of polymer removal efficiency from water

To determine the removal efficiency of the polymers, 1 L of distilled water was placed in a 2 L beaker (high form), mixed with 100 mg polymer (PE, PP) and stirred for 5 min at RT. Then 300 μl of the respective alkyltrichlorosilane were added. After 20 min, the entire contents were filtered through an analysis sieve (stainless steel, mesh size 1 mm, diameter 20 cm) to remove the aggregates $> 1\text{ mm}$. All aggregates larger than 1 mm remain in the sieve and are classified as removed polymer agglomerates, as first pilot plant tests showed that particles $> 1\text{ mm}$ can be removed easily with low technical effort. The filtrate was discharged into a filter crucible (porosity 4, max. pore size $16\text{ }\mu\text{m}$). Beaker and sieve were thoroughly rinsed with distilled water. The filter crucible was rinsed with isopropanol to dissolve possible organosilicon-based adhesions, dried for 24 h at $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ and weighed. By subtracting the tare weight, the mass of the polymer in the crucible, which is considered as free polymer, can be determined. Figure 3 illustrates the test procedure. The experiments were repeated three times. In addition, for economic and ecological reasons, the tests for the alkyltrichlorosilanes with the best removal efficiencies ($> 95\%$) were carried out with a reduced application quantity of 100 μl to distinguish which alkyltrichlorosilanes has the best performance at a lower concentration.

Determination of hydrolysis rates

To determine the hydrolysis rates, 1 L of distilled water was placed in a 2 L beaker (high form), 300 μl of the respective organosilane added and stirred for 20 min at RT. The

Fig. 3 Schematic representation of the test sequence for determining the removal efficiency of polymers (PE, PP)



conductivity is measured at defined intervals with a WTW Cond 3110, Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG, WTW, Weilheim, Germany. The change in conductivity is due to the HCl formed during the hydrolysis of the chlorosilane groups (Si-Cl). Based on the change in conductivity, a 1st order reaction kinetics can be adapted for hydrolysis and the reaction constant (k) determined (Eq. 1). The half-life ($t_{1/2}$) was determined according to Eq. 2. The experiments were performed simply for all precursors, in addition, isobutyltrichlorosilanes and n-octadecyltrichlorosilanes were analyzed three times in order to be able to give an error estimate.

$$c(\text{Si-Cl}) = c_0(\text{Si-Cl}) * e^{(-k*t)} \quad (1)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (2)$$

Results and discussion

Determination of removal efficiencies

After addition to the water, the hydrophobicity of the alkyl group causes the alkyltrichlorosilanes to adhere to the polymer particles suspended in the water and bond them to agglomerates via self-organization processes (localization). The agglomerates formed are then chemically bound in a water-induced sol-gel process to form an inclusion compound of hybrid silica gels and polymers (fixation).

The starting point of the reaction is the hydrolysis of the chlorosilanes and the formation of silanols with the release of HCl (Scheme 1) (Pietschnig and Spirk 2016; Herbort et al. 2018b). The formation of silanols also increases water solubility and supports the agglomeration (localization) of polymer particles (Hurkes et al. 2014). Silanols have a high reactivity and cross-link through condensation, which is additionally catalyzed by the previously formed HCl, to three-

dimensional hybrid silica gels, which fix the localized polymer particles.

For optimal removal, the gel formation must take place in a time window that enables a large quantity of polymer particles to be localized in the agglomerates and fixed in the course of gel formation. If the gel formation takes place too quickly, there is not enough time for the localization of the particles. If the gel formation is too slow, the particles cannot be fixed. Both lead to poor removal efficiencies and poor reproducibility. Table 2 and Fig. A2, A3 summarizes the measured removal efficiencies.

Besides the removal efficiencies, also the standard deviation is a good indicator to evaluate the fixation process. The standard deviations are caused by uncontrollable factors of the experiment as attachment of plastic particles to the glass wall and turbulent flow conditions. The turbulent flow conditions cause a random movement and collision of the microplastic particles and agglomerates. Additionally, already formed agglomerates are repeatedly drawn into the agitator and broken up. Alkyltrichlorosilanes with suitable reaction kinetics can compensate for these random factors, as they leave enough time for the agglomerates to collect all particles and reunite when broken up. For this reason, alkyltrichlorosilanes with high removal efficiencies show lower standard deviations as the ones with low removal efficiencies. As PE and PP are both completely nonpolar and with a similar density, the differences between both polymers are caused by uncontrollable factors of the experiment.

An optimal reaction process and the best results for polymer elimination (PE, PP) can be observed with n-propyltrichlorosilane, n-butyltrichlorosilane, isobutyltrichlorosilane, and pentyltrichlorosilane (isomers). Here, consistently good removal efficiencies are achieved with mean values of more than 95% and with low fluctuations with regard to the reproducibility of the values.

For methyltrichlorosilane, n-octyltrichlorosilane and n-decyltrichlorosilane, n-undecyltrichlorosilane, n-dodecyltrichlorosilane, n-hexadecyltrichlorosilane, n-octadecyltrichlorosilane (experiments at higher concentration

Table 2 Removal efficiency of PE and PP and their standard deviations (S.D.) from water with 300 $\mu\text{l/l}$ alkyltrichlorosilane

Name	Formula	Branched	PE [%]	S.D. PE [%]	PP [%]	S.D. PP [%]
Blank	–	–	0.68	0.46	0.58	0.39
Methyltrichlorosilane	(C ₁ H ₃)SiCl ₃	–	20.6	15.0	7.7	7.6
n-Propyltrichlorosilane	(C ₃ H ₇)SiCl ₃	–	95.2	3.2	99.0	0.2
n-Butyltrichlorosilane	(C ₄ H ₉)SiCl ₃	–	99.1	0.3	98.0	1.1
Pentyltrichlorosilane (Isomere)	(C ₅ H ₁₁)SiCl ₃	(+)	98.0	1.1	96.6	0.1
n-Hexyltrichlorosilane	(C ₆ H ₁₃)SiCl ₃	–	64.0	13.7	78.3	19.5
n-Octyltrichlorosilane	(C ₈ H ₁₇)SiCl ₃	–	29.2	1.8	49.5	9.5
n-Decyltrichlorosilane	(C ₁₀ H ₂₁)SiCl ₃	–	68.5	7.8	63.7	12.5
n-Undecyltrichlorosilane	(C ₁₁ H ₂₃)SiCl ₃	–	39.6	16.4		
n-Dodecyltrichlorosilane	(C ₁₂ H ₂₅)SiCl ₃	–	73.2	4.5		
n-Hexadecyltrichlorosilane	(C ₁₆ H ₃₃)SiCl ₃	–	75.0	7.8		
n-Octadecyltrichlorosilane (5–10% Isomere)	(C ₁₈ H ₃₇)SiCl ₃	(–)	58.0	17.5		
Isobutyltrichlorosilane	(C ₄ H ₉)SiCl ₃	+	98.7	0.04	98.9	0.5
t-Butyltrichlorosilane	(C ₄ H ₉)SiCl ₃	+	13.3	5.0	7.0	6.1
Thexyltrichlorosilane	(C ₆ H ₁₃)SiCl ₃	+	96.3	0.5	94.1	0.8
(3,3-Dimethylbutyl)trichlorosilane	(C ₆ H ₁₃)SiCl ₃	(+)	84.1	6.7	84.8	8.2

(300 $\mu\text{l/l}$), a rapid gel formation can be observed within 5 to 20 s after addition to water. The fast gel formation and fixation does not leave enough time for the microplastics to be localized in the agglomerates. The gel is in the form of white flocks, which float finely distributed in the water and do not interact with microplastic particles after the gelation. This causes an entry of those hybrid silica gel particles smaller than 1 mm into the filter crucible, which cannot be completely removed by rinsing with isopropanol and additionally increases the standard deviations. This leads to poor removal efficiencies, high standard deviations, and poor reproducibility. Due to the shortest alkyl residue and the associated lower affinity to the polymer particles used, methyltrichlorosilane shows the lowest removal efficiencies of all alkyltrichlorosilanes in this series with $20.6 \pm 14.9\%$ for PE and $7.7 \pm 7.6\%$ for PP.

Isopropyltrichlorosilane and isobutyltrichlorosilane show worse removal efficiencies as the alkyltrichlorosilanes with respective linear alkyl groups. The stabilizing effects of the branching cause a slower condensation as they stabilize the formed silanols via steric and inductive effects and slow down the condensation process (Hurkes et al. 2014). This leads to incomplete fixation and the formation of soft and unstable aggregates. A incomplete fixation can also be observed with n-hexyltrichlorosilane, where the hexyl groups have a stabilizing effect on the silanols.

The effect of too slow fixation is even stronger with thexyltrichlorosilane and t-butyltrichlorosilane, as they have a stronger branching and the dimethyl group is directly after the silicon atom inhibits the condensation process by steric protection (Hurkes et al. 2014). t-Butyltrichlorosilane dissolves in the water after 1 min, as it forms a water stable silanol. The formed agglomerates are not stable and disintegrate continuously. Thexyltrichlorosilane remains liquid during the entire reaction and, due to the strong Si-Si interactions,

is deposited on the glass wall, where it collects the polymer particles due to the hydrophobicity of the thexyl group. Thus, it is not detected as a free polymer.

An exception was 3,3-dimethylbutylchlorosilane. Due to its well suitable reaction kinetics, a reasonable agglomeration fixation of PE or PP could be observed. However, due to the high density of the hybrid silica gel formed, the aggregates formed sink and are broken up by the agitator continuously. This leads to a lower removal efficiency and higher standard deviations.

In the experiments with 4 alkyltrichlorosilanes at lower concentrations (Table 3, Fig. A4) only n-butyltrichlorosilane achieves a good removal efficiency of $98.3 \pm 1.0\%$. It is, therefore, best suited for an economically efficient polymer removal from water. It is followed by isobutyltrichlorosilane with $91.4 \pm 1.4\%$. This is caused by the stabilizing effect of the branching in the isobutyl group, which slows down the condensation, respectively with the fixation of polymers. n-Propyltrichlorosilane with $68.5 \pm 10.1\%$ and pentyltrichlorosilane(isomers) with $47.3 \pm 6.8\%$ performed significantly worse, as they form unstable and small aggregates at lower concentrations.

Hydrolysis rates and NMR analytics

When determining the hydrolysis rates, it must be taken into account that the alkyltrichlorosilanes are not water-soluble and are present in the water in drop form. This results in a phase transition which, in addition to the actual reactivity of the alkyltrichlorosilanes, influences the reaction rate (Kim et al. 1991; Levy and Zayat 2015). The size of the droplets and thus of the interface depends, on the one hand, on the surface tension of the alkyltrichlorosilane but is also influenced by the addition of the alkyltrichlorosilanes and the flow conditions. Immediately after addition, the droplets retain their size and shape, then unite in the flow after the collision or get into the agitator, and are broken up into fine droplets. Some of

Table 3 Removal efficiency of PE and PP and their standard deviations (S.D.) from water with 100 $\mu\text{l/l}$ alkyltrichlorosilane

Name	Formula	Branched	PE [%]	S.D. PE [%]
n-Propyltrichlorosilane	(C ₃ H ₇)SiCl ₃	–	68.6	10.1
n-Butyltrichlorosilane	(C ₄ H ₉)SiCl ₃	–	98.3	1.0
Isobutyltrichlorosilane	(C ₄ H ₉)SiCl ₃	+	91.4	1.4
Pentyltrichlorosilane (Isomere)	(C ₅ H ₁₁)SiCl ₃	(+)	47.3	6.8

the droplets remain on the glass wall, where they can form smaller droplets or larger aggregations. The addition by hand and the turbulent flow conditions result in relatively large standard deviations between 21.3% (isobutyltrichlorosilane) and 24.7% (n-octadecyltrichlorosilane). Table A1 summarizes the results of the determination of the hydrolysis rates.

The half-lives of the alkyltrichlorosilanes, which show the best removal efficiencies (n-propyltrichlorosilane, n-butyltrichlorosilane, isobutyltrichlorosilane, and pentyltrichlorosilane (isomers)), are between 18 and 73 s. Other alkyltrichlorosilanes also lie in this range but show worse removal efficiencies (e.g., methyltrichlorosilanes, (3,3-dimethylbutyl)trichlorosilanes, or n-hexadecyltrichlorosilanes). This shows that, in addition to hydrolysis kinetics, condensation kinetics and preorganization also play a decisive role in the fixation process. The hydrolysis rate gives only limited information about the second reaction step in the sol-gel process, condensation (Iler 2004).

Therefore, the poor fixation of the polymer particles by isopropyltrichlorosilane, n-hexyltrichlorosilane, t-butyltrichlorosilane, with a half-life ranging from 7 and 53 s, indicates slow condensation and thus slow fixation. This can be explained by the stabilizing effects of the alkyl groups on the formed silanols through steric and inductive effects.

Thexyltrichlorosilane has the longest half-life of 162 min. The reason for this is that the strongly branched hexyl residue prevents hydrolysis due to its steric hindrance. Due to the slow hydrolysis, no gelation takes place within the standardized reaction time of 20 min selected in our study. This observation explains why in Section 3.1 no solid agglomerates could be observed.

Since n-undecyltrichlorosilane and n-octadecyltrichlorosilane have a half-life of 493 s and 798 s, respectively, the absence of hydrolysis slows down the gelation process. The fact that they form gels within a reaction time of 180 to 600 s indicates a low stability of the silanols formed and a direct condensation. The large hydrophobic alkyl groups lead to low water solubility and strong aggregation of formed silanols. Due to the spatial proximity, condensation can, therefore, take place directly (Loy et al. 2000). Despite the slow hydrolysis, this complicates the interaction with the polymers used and their agglomeration.

Table 4 summarizes the data of the ²⁹Si-MAS-NMR measurements. Since the signals of the spectra cannot be clearly assigned (wide signals, poor S/N ratio), the range of the peak is also given. All spectra show two wide signals in the range around 50 ppm and 60 ppm. The width can be explained by the fact that the chemical environment of the respective silicon atoms varies greatly due to the heterogeneous gel network. This leads to an overlapping of peaks. The signals at 50 ppm are assigned to the T¹ units ($\delta = -48$ to -52 ppm) (Hook 1996; Loy et al. 2000). These can be dimers or simply precursor units connected to the hybrid silica gel network. Since the peaks at 60 ppm are also very wide (10–12 ppm), this is a superposition of the stronger T² units ($\delta = -57$ to -59 ppm) and weaker T³ units ($\delta = -64$ to -67 ppm). This suggests a mixture of less condensed hybrid silica gel with long-chain structural (intramolecular) units or intermolecular aggregation (Iler 2004).

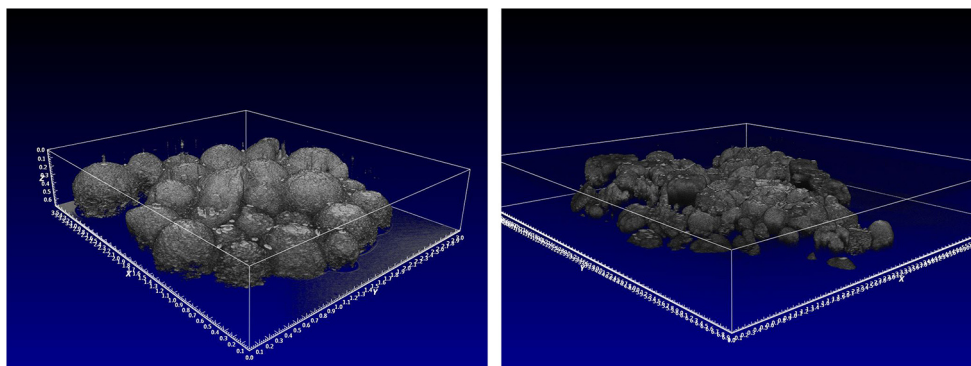
In the pH range of 3–7, which was present in the investigations, only a small percentage of the silanol groups formed

Table 4 Peaks and range of the peaks of the ²⁹Si-MAS-NMR spectra

Sample (alkyl group)	Peak T ¹ [ppm]	Range T ¹ [ppm]	Width T ¹ [ppm]	Peak T ^{2;3} [ppm]	Range T ^{2;3} [ppm]	Width T ^{2;3} [ppm]
Methyl	–48.5	–44.5; –52.2	7.7	60.9	–55.4; –66.8	13.3
n-Propyl	–51.5	–45.8; –55.4	9.6	60.5	–55.6; –66.4	11.4
n-Butyl	–51.6	–45.7; –55.6	9.9	60.7	–55.2; –66.2	10.8
n-Butyl+ PE	–50.8	–45.8; –55.2	9.4	62.3	–56.6; –71.2	11
Isobutyl	–51.8	–47.0; –56.6	9.6	59	–54.6; –64.8	14.6
n-Octyl	–49.0	–44.9; –54.6	9.7	59.7	–54.8; –65.7	10.2
n-Undecyl	–49.3	–44.9; –54.8	9.9	60.2	–55.4; –67.9	10.9
Octadecyl	–50.6	–45.3; –55.4	10.1	60.9	–55.4; –66.8	12.5

Sample: Hybrid silica based on alkyltrichlorosilanes with respective alkyl group and one agglomerate formed in the fixation process with n-butyltrichlorosilane and PE

Fig. 4 OCT pictures of agglomerate formed with n-butyltrichlorosilane and PP (left) and PE (right)



during hydrolysis are protonated. Thus, the catalytic influence of the HCl released can be classified as weak and the condensation is only accelerated marginally. In addition, this supports the formation of long-chained oligomers with low surface charge, which promotes the preorganization with the uncharged surfaces of the microplastic particles and the aggregation of formed aggregates. (Brochier Salon and Belgacem 2011; Hook 1996; Hurkes et al. 2014; Pietschnig and Spirk 2016).

Characterization of agglomerates by OCT, IR spectroscopy, and TGA

The OCT images in Fig. 4 illustrate the compact agglomeration of the microplastic. PP particles have a round shape (left); PE particles are irregularly shaped (right). It can be seen that the cavities between the polymer particles are filled with hybrid silica gel, which fixes it.

The IR spectra of the hybrid silica gels (Fig. 5) show the typical peaks for the siloxane bonds at $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ 1200 cm^{-1} and a wide peak $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ of $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (Al-Oweini and El-Rassy 2009). The peaks of the silanol groups can be

recognized as broad, flat bands at 3500 cm^{-1} due to the hydrogen bonds. The peaks of the deformation oscillations of the alkyl groups ($\delta\text{-CH}$, $\delta=\text{CH}_2$) can be seen in the range of $1270\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$. The stretching vibrations of the alkyl groups ($\nu\text{-CH}$) can be found in the range $2680\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$. Compared to pure silica, the agglomerate shows much stronger peaks of the alkyl groups at 1375 cm^{-1} ($\delta\text{-CH}$), 1453 cm^{-1} ($\delta\text{-CH}$), and $2950\text{--}2838\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{-CH}$), induced by the polypropylene contained in the agglomerate. In addition, the Si-O-Si peaks of the hybrid silica are clearly visible in the agglomerate. The IR spectra thus confirm the fixation of the polymer particles (e.g., PP) in the hybrid silica gel network.

Thermogravimetry coupled with differential scanning calorimetry (TGA-DSC) is suitable for characterizing microplastics $>12\text{ }\mu\text{m}$ more closely. For example, the most common plastics PE and PP can be detected accurately. However, it is unsuitable for use in multi-substance wastewater because of strong interference (Majewsky et al. 2016).

The TGA analysis of our agglomeration-fixation products compared to starting materials shows a strong weight loss

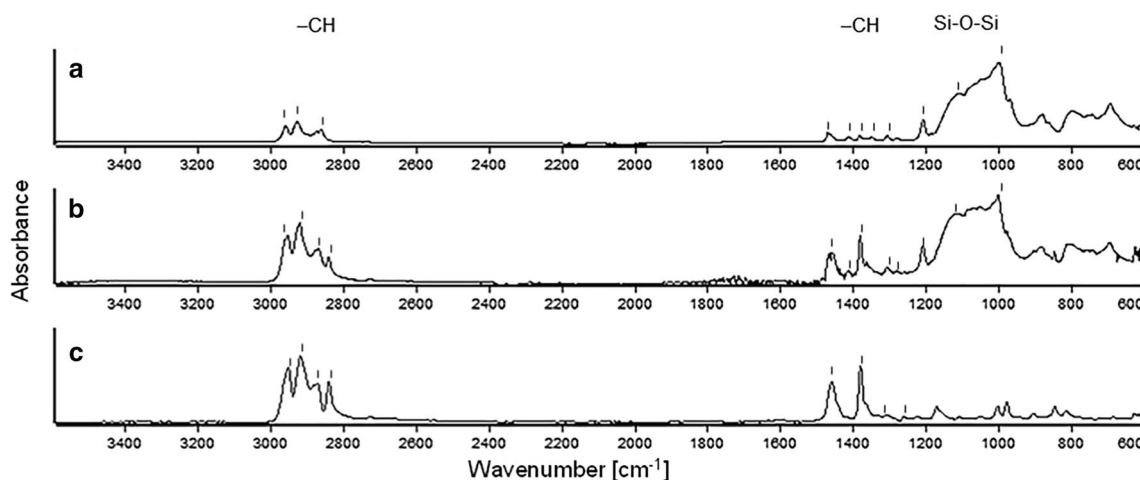


Fig. 5 IR Spectra of (a) n-butyltrichlorosilane-based hybrid silica, (b) agglomerate of n-butyltrichlorosilane based hybrid silica and polypropylene, (c) polypropylene

Table 5 Analysis of TGA data for PE, PP, C1, C4, and C18 and their agglomeration-fixation products

Sample	Organic ingredient [%]	Inorganic ingredient [%]	Oxidizable ingredient [%]
Reference PE	99.96	0.16	–
Reference PP	99.97	0.04	–
Methyltrichlorosilane (C1)	14.35	84.21	1.34
C1 PE	64.57	35.47	0.08
C1 PP	78.53	21.25	0.2
n-Butyltrichlorosilane (C4)	43.48	52.86	3.64
C4 PE	96.13	3.99	0.09
C4 PP	94.71	4.94	0.29
n-Octadecyltrichlorosilane (C18)	85.76	13.15	1.07
C18 PE	85.00	14.33	0.64
C 18 PP	n.m	n.m	n.m

*n.m. not measured

between 380 °C and 500 °C for the pure plastic particles (99.96%, PE)/99.97%, PP), which consist almost exclusively of organic material. The inorganic component (0.16% (PE)/0.04% (PP)) due to additives and impurities is negligible (Table 5).

The TGA curve for the hybrid silica (C1, C4, C18) shows a slight decrease with increasing temperatures. The strongest is in the range between 500 °C and 625 °C. At these temperatures, the organic ingredient (e.g., 14.35%, C1) of the hybrid silica gel is expelled as CO₂. The remainder (e.g., 84.21%, C1) remains as an inorganic ingredient, which is substantially higher than the organic constituent.

For the products of our agglomeration-fixation process (e.g., C1 PE, C1 PP), the organic constituents are significantly higher than in the hybrid silica gel without microplastic inclusion. Accordingly, the inorganic component is much lower. The TGA analysis finally confirms that a mixed compound of hybrid silica and microplastic was formed.

Conclusion

In summary, it can be said that there are characteristic differences between the various alkyltrichlorosilanes with respect to their suitability for localization and fixation of polymer particles and their reaction behavior in water. This is due to the influence of the alkyl group on the reaction kinetics in the sol-gel process via steric and inductive effects. Both hydrolysis and condensation kinetics have a decisive influence. Pre-organizing effects of the alkyl groups also have an effect on reaction behavior and the locating of polymer particles.

Particularly well suited for polymer particle fixation are n-propyltrichlorosilane, n-butyltrichlorosilane, isobutyltrichlorosilane, and pentyltrichlorosilane (isomers), whereby n-butyltrichlorosilanes provide the best removal efficiencies even at lower alkyltrichlorosilane concentrations.

Branches of the alkyl group show a slowing effect on the hydrolysis and condensation kinetics. This is particularly strong in the case of the strongly branched hexyl and t-butyl groups. Isopropyltrichlorosilane also provides worse results with regard to polymer elimination than n-propyltrichlorosilane due to slower condensation. With n-butyltrichlorosilane and isobutyltrichlorosilane, this effect is also visible at the lower concentration of alkyltrichlorosilane.

Long alkyl groups of 8 or more carbon atoms and the short-chain methyl group proved to be unsuitable because the microplastic particles are not localized sufficiently here, resulting in significantly lower removal efficiencies and high fluctuations within the process. The reasons for this include rapid condensation and the increase in substituent effects.

In future studies, this process is transferred to environmental samples. The first applications are in wastewater and seawater. Simultaneously, a scale up on pilot plant scale is implemented, which allows to run tests at environmental microplastics concentrations and to optimize the process for a large-scale applications.

Funding information The research projects of Wasser 3.0 (www.wasserdreinull.de) are conducted by means of the financial support by the German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy through the provision of ZIM (Central Innovation Program for SME) project funds. The enterprise abcr GmbH (www.abcr.de) from Karlsruhe (GERMANY) is directly involved in the project as an industrial partner for the material science scale-up. Michael Sturm thanks the German Federal Environmental Foundation (DBU) for the support with a PhD

scholarship (reference number: 80018/174). The authors thank Prof. Dr. Gisela Guthausen from Karlsruhe Institute of Technology (KIT) / Pro²NMR for her contribution.

References

- Al-Oweini R, El-Rassy H (2009) Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R''Si(OR')₃ precursors. *J Mol Struct* 919(1–3):140–145. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.08.025>
- Amy G, Ghaffour N, Li Z, Francis L, Linares RV, Missimer T, Lattemann S (2017) Membrane-based seawater desalination: present and future prospects. *Desalination* 401:16–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.002>
- Barboza LGA, Dick Vethaak A, Lavorante BRBO, Lundebye A-K, Guilhermino L (2018) Marine microplastic debris: an emerging issue for food security, food safety and human health. *Mar Pollut Bull* 133:336–348. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.047>
- Barnes DKA, Galgani F, Thompson RC, Barlaz M (2009) Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos Trans R Soc B Biol Sci* 364(1526):1985–1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>
- Bergmann M, Gutow L, Klages M (2015) Marine anthropogenic litter. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3>
- Bögershausen A (2004) Sol-Gel-Synthese und Poreneigenschaften von anorganisch organischen Hybridgelen für die kontrollierte Wirkstofffreisetzung. Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster
- Brinker CJ (1988) Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *J Non-Cryst Solids* 100(1–3):31–50. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90005-1)
- Brinker CJ, Scherer GW (1990) Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic, Boston
- Brochier Salon M-C, Belgacem MN (2011) Hydrolysis-condensation kinetics of different Silane coupling agents. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem* 186(2):240–254. <https://doi.org/10.1080/10426507.2010.494644>
- Browne MA, Crump P, Niven SJ, Teuten E, Tonkin A, Galloway T, Thompson R (2011) Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environ Sci Technol* 45(21):9175–9179. <https://doi.org/10.1021/es201811s>
- Corriu R, Nguyen TA (2009) Molecular chemistry of sol-gel derived nanomaterials. Wiley, Chichester
- Galloway TS, Cole M, Lewis C (2017) Interactions of microplastic debris throughout the marine ecosystem. *Nat Ecol Evol* 1(5):116. <https://doi.org/10.1038/s41559-017-0116>
- Geyer R, Jambeck JR, Law KL (2017) Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv* 3(7):e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Hench LL, West JK (1990) The sol-gel process. *Chem Rev* 90(1):33–72. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>
- Herbert AF, Schuhen K (2016) A concept for the removal of microplastics from the marine environment with innovative host-guest relationships. *Environ Sci Pollut Res* 24(12):1–5. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7216-x>
- Herbert AF, Sturm MT, Hiller C, Schuhen K (2017) Ökologische Chemie von Mikroplastik – Ab wann werden Alltagshelfer zum Umweltproblem? Nachhaltiger Gewässerschutz durch die Implementierung einer Partikelelimination in der Kläranlage. *GWF Abwasser/Wasser*:1–9
- Herbert AF, Sturm MT, Fiedler S, Abkai G, Schuhen K (2018a) Alkoxy-silyl induced agglomeration: a new approach for the sustainable removal of microplastic from aquatic systems. *J Polym Environ* 62(8):1–13. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1287-3>
- Herbert AF, Sturm MT, 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 international* (25(15)): 15226–15234. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1981-7>
- Hoffmann F, Cornelius M, Morell J, Fröba M (2006) Silica-based Mesoporous organic–inorganic hybrid materials. *Angew Chem Int Ed* 45(20):3216–3251. <https://doi.org/10.1002/anie.200503075>
- Hook RJ (1996) A ²⁹Si NMR study of the sol-gel polymerisation rates of substituted ethoxysilanes. *J Non-Cryst Solids* 195(1–2):1–15. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00508-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00508-0)
- Horton AA, Walton A, Spurgeon DJ, Lahive E, Svendsen C (2017) Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Sci Total Environ* 586:127–141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>
- Hurkes N, Ehmann HMA, List M, Spirk S, Bussiek M, Belaj F, Pietschnig R (2014) Silanol-based surfactants: synthetic access and properties of an innovative class of environmentally benign detergents. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 20(30): 9330–9335. <https://doi.org/10.1002/chem.201402857>
- Iler RK (2004) The chemistry of silica. In: Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry, [Nachdr]. Wiley, New York
- Iñiguez ME, Conesa JA, Fullana A (2017) Microplastics in Spanish table salt. *Sci Rep* 7(1):8620. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09128-x>
- Kim K, Jang KY, Upadhye RS (1991) Hollow silica spheres of controlled size and porosity by sol-gel processing. *J Am Ceram Soc* 74(8): 1987–1992. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07819.x>
- Law KL, Thompson RC (2014) Oceans. Microplastics in the seas. *Science (New York, NY)* 345(6193):144–145. <https://doi.org/10.1126/science.1254065>
- Lechner A, Ramler D (2015) The discharge of certain amounts of industrial microplastic from a production plant into the river Danube is permitted by the Austrian legislation. *Environmental pollution (barking, Essex: 1987)* 200:159–160. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.019>
- Levy D, Zayat M (2015) The sol-gel handbook. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- Loy DA, Baugher BM, Baugher CR, Schneider DA, Rahimian K (2000) Substituent effects on the sol-gel chemistry of organotrialkoxysilanes. *Chem Mater* 12(12):3624–3632. <https://doi.org/10.1021/cm000451i>
- Ma B, Xue W, Hu C, Liu H, Qu J, Li L (2019) Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment. *Chem Eng J* 359:159–167. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.155>
- Majewsky M, Bitter H, Eiche E, Horn H (2016) Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). *Sci Total Environ* 568:507–511. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.017>
- Mintenig SM, Int-Veen I, Loder MGJ, Primpke S, Gerdtz G (2016) Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>
- Moreau JJE, Pichon BP, Man MWC, Bied C, Pritzkow H, Bantignies J-L, Dieudonné P, Sauvajol J-L (2004) A better understanding of the self-structuring of bridged silsesquioxanes. *Angew Chem Int Ed* 43(2): 203–206. <https://doi.org/10.1002/anie.200352485>
- Peixoto D, Pinheiro C, Amorim J, Oliva-Teles L, Guilhermino L, Vieira MN (2019) Microplastic pollution in commercial salt for human

- consumption: a review. *Estuar Coast Shelf Sci* 219:161–168. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2019.02.018>
- Perchacz M, Beneš H, Kobera L, Walterová Z (2015) Influence of sol–gel conditions on the final structure of silica-based precursors. *J Sol-Gel Sci Technol* 75(3):649–663. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3735-z>
- Pietschnig R, Spirk S (2016) The chemistry of organo silanetriols. *Coord Chem Rev* 323:87–106. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.03.010>
- Sakka S (2008) Sol–gel technology as representative processing for nanomaterials: case studies on the starting solution. *J Sol-Gel Sci Technol* 46(3):241–249. <https://doi.org/10.1007/s10971-007-1651-6>
- Schuhen K (2016) Hybridkieselsäurematerial, insbesondere zur Fixierung anthropogener Verunreinigungen aus einem aquatischen Umfeld WO2016166219 (A1).
- Simon M, van Alst N, Vollertsen J (2018) Quantification of microplastic mass and removal rates at wastewater treatment plants applying focal plane Array (FPA)-based Fourier transform infrared (FT-IR) imaging. *Water Res* 142:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.019>
- Suaría G, Avio CG, Mineo A, Lattin GL, Magaldi MG, Belmonte G, Moore CJ, Regoli F, Aliani S (2016) The Mediterranean plastic soup: synthetic polymers in Mediterranean surface waters. *Sci Rep* 6:37551. <https://doi.org/10.1038/srep37551>
- Sundt P, Schulze P-E, Syversen F (2014) Sources of microplastics-pollution to the marine environment. <http://www.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M321/M321.pdf>. Accessed 6 Dec 2016
- 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 Res* 123:401–407. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.005>
- Thompson RC, Olsen Y, Mitchell RP, Davis A, Rowland SJ, John AWG (2004) Lost at sea: where is all the plastic? *Science* 304(5672):838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Appendix A.7

Lebenslauf Adrian Frank Herbort (M. Sc.)

Anschrift: Weißer Weg 32
37339 Leinefelde-Worbis
adrian-herbort@web.de

Geburtsdatum: 29.04.1991

Geburtsort: Leinefelde



Schulische und akademische Ausbildung

seit 05/2018 Project Manager R&D DBW Advanced Fiber Technologies GmbH

01/2017-04/2018 abcr GmbH R&D Innovation Center

03/2015-04/2018 Wissenschaftlicher Mitarbeiter/ Doktorand an der Universität Koblenz-Landau am Institut für Umweltwissenschaften in der AG Organische und Ökologische Chemie

06/2015-11/2015 Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Fa. abcr labs Production Forcarei/ Spanien, Staff Training ERASMUS+ Stipendium

10/2012-12/2014 Studium der M. Sc. Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Titel der Abschlussarbeit: „Chemisches Recycling von MDI-basierten Polyurethanenschäumstoffabfällen“
Abschluss: Master of Science Chemie (M.Sc.)

10/2009-08/2012 Studium der B. Sc. Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Titel der Abschlussarbeit: „Thiol-ene Click“-Reaktionen zur Synthese von Zucker-Metall-Komplexen“,
Abschluss: Bachelor of Science Chemie (B. Sc.)

08/2001-06/2009 Staatliches Gymnasium „Marie Curie“ Worbis
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife