



Bukta Balázs József

Témavezetők: **Dr. Herman Petra**
(egyetemi adjunktus)
Dr. Kalmár József
(egyetemi docens)

Debreceni Egyetem
Természettudományi és Technológiai Kar
Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Debreceen

2024.

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS.....	4
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	5
2.1 Globális tendenciák a hulladékgazdálkodásban	5
2.1.1. Elektronikai hulladék	5
2.1.2 Az arany mint elektrotechnikai alapanyag	5
2.1.3. Arany visszanyerés elektronikus hulladékból	6
2.1.4. Szorpciós technikák	7
2.2. Szorpciós folyamatok	8
2.3. Aerogélek mint szorbensek.....	8
2.3.1. Az aerogélek.....	8
2.3.2. Aerogélek szorpciós tulajdonságai.....	9
2.3.3. Az aerogélek szintézise	9
2.3.4. Rezorcin-formaldehid aerogélek.....	10
2.4 Anyagvizsgálati módszerek	12
2.4.1. Pásztázó elektronmikroszkóp.....	12
2.4.2. Infravörös spektroszkópia	12
2.5. Analitikai módszerek	13
2.5.1. Spektrofluorimetria	13
2.5.2. Elemanalitikai technikák.....	13
3. ANYAG ÉS MÓDSZERTAN	15
3.1. Felhasznált anyagok és vegyszerek	15
3.2. A rezorcin-formaldehid aerogélek szintézise	15
3.3. Karakterizálási módszerek.....	17
3.4. Kevert reaktoros kísérletek	18
3.5. A felülúszók elemanalitikai vizsgálata	19
3.6. A szorpció vizsgálata spektrofluorimetriával	20
4. EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE.....	21
4.1. A szorbens karakterizálása.....	21
4.2. A szorbens szelektivitás	22
4.3. A zselatintartalom hatása az Au(III) megkötésére	23
4.4. Au(III) szorpciós izotermája.....	24
4.5. A szorpciós folyamat időfüggése	26
4.6. A szorpciós kapacitást befolyásoló tényezők.....	27

4.6.1. A szorpció pH függése	27
4.6.2. A szorpció hőmérsékletfüggése.....	28
4.7. A szorpció mechanizmus vizsgálata.....	29
4.8. Összehasonlítás az irodalomban fellelhető szorbensekkel	31
5. ÖSSZEFOGLALÁS.....	33
6. SUMMARY	34
Köszönetnyilvánítás	35
Irodalomjegyzék.....	36

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS

A globális hulladékprobléma napjaink egyik legnagyobb kihívása, amelyet a folyamatosan növekvő fogyasztás és a gyors technológiai fejlődés súlyosbít. A környezetünkbe kerülő hulladék egyik jelentős területe az elektronikai hulladék. Az elektronikai hulladékok éves kibocsátása folyamatos növekedést mutat, amely mögött jelentős mértékben a tervezett elavulás és a fogyasztói kereslet fokozódása áll.¹ Az elektronikai eszközök iránti növekvő kereslet egyre nagyobb nyersanyag-kitermelést tesz szükségessé, ami jelentős környezeti és gazdasági hatásokkal jár.

A kidobott elektronikai eszközökben található nyomtatott áramkörök számos értékes fém, köztük arany, felhasználásával készülnek.² A nem megfelelő újrahasznosítás és kezelés során ezen értékes fémek a hulladékáramba kerülnek, ami komoly gazdasági és környezeti problémát eredményez. Jelenleg a hulladékból történő arany visszanyerésére alkalmazott eljárások számos toxikus anyag felhasználásával járnak, amelyek tovább súlyosbítják a környezeti terhelést.³ Ezen kihívásokra megoldást nyújthatnak a szorpción alapuló eljárások, amelyek nagy hatékonysággal képesek értékes fémvegyületeket oldatból vagy zagyból megkötni, minimális környezeti terheléssel. A szorpciós technológia kiemelkedő hatékonyságát a nyitott szerkezetű és nagy fajlagos felületű szorbensek adják. A Debreceni Egyetemen működő Összetett Homogén és Heterogén Fázisú Kémiai Reakciók Mechanizmusa Kutatócsoportban korábban kifejlesztett pórusos aerogélek ígéretes eredményeket mutattak különböző toxikus és értékes fémionok eltávolításában,^{4,5} így az arany-vegyületek eltávolítására is egy aerogél alapú szorbens fejlesztése mellett döntöttünk.

A szorbens fejlesztése során különös figyelmet fordítottunk kutatócsoportunkban már korábban vizsgált zselatin alapú aerogélekre, amelyek kifejezetten jó affinitást mutatnak hidratált fémionok megkötésére. Mivel a zselatin élelmiszeripari hulladékból (pl. halbőrökből) gazdaságosan kinyerhető, így költséghatékony és környezetbarát alapanyagként szolgál. A biopolimerek többsége azonban vízzoldható, így szükséges a belőlük készített gélek stabilitásának növelése, amihez rezorcin-formaldehid alapvázat választottunk. Munkám során célunk volt egy olyan mezopórusos aerogél szintézise, amely szelektíven, nagy szorpciós kapacitással képes Au(III)-ionokat vizes közegből megkötni. Emellett tanulmányozni kívántuk a szintetizált aerogél szerkezeti felépítése, morfológiai tulajdonságai és szorpciós viselkedése közti kapcsolatokat. További célkitűzésünk volt, hogy részletesen vizsgáljuk a szintetizált aerogélek és a fémionok közti kölcsönhatások kémiai jellegét.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 Globális tendenciák a hulladékgazdálkodásban

2.1.1. Elektronikai hulladék

A globális hulladékkibocsátás az utóbbi évtizedekben ugrásszerűen megnőtt, amit a városiasodás ütemének gyorsulása, a fogyasztói társadalmi berendezkedés terjedése és a technológiai fejlődés hajt. Az elektronikai hulladék (e-hulladék) kiemelkedő része a globális hulladék-kibocsátásnak: jelenleg évente közel 54 millió tonna e-hulladék keletkezik világszerte, amelynek csupán 15%-át hasznosítják újra.⁶ Az e-hulladék növekedését leginkább a technológia gyors fejlődése, a termékek rövid életciklusa és az elektronikai eszközök tervezett elavulása okozza. Az előrejelzések szerint az e-hulladék mennyisége továbbra is növekedni fog, és 2030-ra akár 74 millió tonnát is elérheti.⁷

Az e-hulladék kezelésének egyik legnagyobb problémája, hogy a megfelelő újrahasznosítás gyakran hiányzik, ami a fejlett technológiák és szabályozások elégtelenségének, illetve a szükséges infrastruktúra hiányának tudható be, különösen a fejlődő országokban.⁸ A szakszerűtlen körülmények közötti feldolgozás komoly egészségügyi kockázatot jelent, hiszen az elektronikai hulladék számos toxikus vegyületet, például ólom-, higany- és kadmium-vegyületeket tartalmazhat.⁹ A fenntartható hulladékkezelési megoldások bevezetésére irányuló törekvések az elmúlt évtizedben számottevően erősödtek. A probléma megoldásához szükség van fenntartható technológiák kifejlesztésére, a körforgásos gazdaság előmozdítására, és ehhez nemzetközi együttműködésre. Az innovatív újrahasznosítási technológiák kulcsszerepet játszhatnak a nyersanyagok hatékony visszanyerésében.¹⁰

2.1.2 Az arany mint elektrotechnikai alapanyag

Az arany az elektronikai ipar egyik legfontosabb alapanyaga, amelyet a nagy elektromos vezetőképessége és korrózióállósága miatt széles körben alkalmaznak.¹¹ Legnagyobb arányban nyomtatott áramkörökben (*printed circuit board*, PCB) található meg, ahol csatlakozókat és áthidalásokat hoznak létre a használatával.¹² Kémiai tulajdonságai miatt elterjedten használják. Oxidációálló, így hosszú ideig megőrzi jó elektromos tulajdonságait, ellentétben más fémekkel, amelyek könnyen korrodálódhatnak vagy elszíneződhetnek. Egy vékony aranyréteg kialakítása megvédi az áramköröket a nedvességtől, oxidációtól és egyéb környezeti károsító hatásoktól, amelyek idővel rontanák az eszközök teljesítményét. Az arany magas beszerzési költsége miatt újrahasznosítása kiemelkedő fontosságú, így az arany és

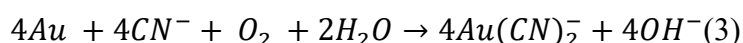
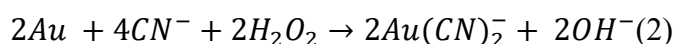
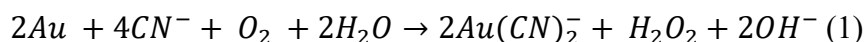
aranyvegyületek elektronikai hulladékból történő visszanyerése is kiemelt jelentőséggel bír gazdasági szempontból.¹³

2.1.3. Arany visszanyerés elektronikus hulladékból

Az értékes fémvegyületek (pl. arany, ezüst, platina és palládium) elektronikai hulladékokból történő visszanyerése egyre nagyobb figyelmet kap mind környezetvédelmi, mind gazdasági szempontok miatt.¹⁴ Az említett fémvegyületek visszanyerésére több módszer is rendelkezésre áll. A továbbiakban csak az arany visszanyerésére alkalmazott eljárásokat részletezem.¹⁵ Az arany visszanyerésére hagyományosan pirometallurgiai eljárásokat alkalmaznak, amik azonban költségesek, és a technológia részét képző égetők működtetése kifejezetten nagy energiafelhasználást igényel.¹⁶ Az eljárás során jelentős mennyiségű salak keletkezik, továbbá halogénezett vegyületek, valamint dioxin származékok szabadulnak fel, amelyek kifejezetten káros hatással vannak a környezetre és ott élő emberek egészségére. A szennyezőanyagok környezetbe jutásának megakadályozása különleges infrastruktúrát igényel, ami tovább növeli az eljárás költségeit.

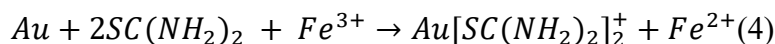
Manapság legelterjedtebben a hidrometallurgián alapuló eljárásokat alkalmazzák az aranyvegyületek visszanyerésére nagyobb hatékonyságuk, kedvezőbb üzemeltetési költségük, alacsony hőigényük és alacsony üvegházhatást okozó gáz-kibocsátásuknak köszönhetően.¹⁷ A hidrometallurgiai folyamatok savas vagy lúgos kioldással (*leaching*) indulnak, amely oldatba viszi az e-hulladékban található fémeket, köztük az aranyat is.

A kioldási lépés kulcsfontosságú szerepet játszik a hidrometallurgiai feldolgozásban, amely magában foglalja a fémes arany feloldását az e-hulladékból, és annak megfelelő oldott (pl. hidratált Au(I) vagy Au(III)) formába történő juttatását a további purifikációs folyamatokhoz. Számos módszert fejlesztettek ki a kioldásra, beleértve a cianidion, halogénvegyületek, nátrium-tioszulfát vagy tiokarbamid alkalmazását. A cianidos kioldás menete a következő egyenletekkel írható le:¹⁸



Kicsi toxicitása és gyors reakciói miatt a tiokarbamid egy ígéretesebb alternatívának számít az arany kinyerésére az elektronikai hulladékból. Az elemi arany oxidálásához különféle oxidálószereket alkalmaznak, mint például nátrium-peroxidot, hidrogén-peroxidot, vas(III)-

ionokat, mangán-dioxidot.¹⁹ Irodalmi adatok alapján az oxidálószerrek közül a tiokarbamidhoz hozzáadott vas(III)-ionok bizonyultak a leghatékonyabbnak.¹⁸



Ezt a folyamatot különböző elválasztási eljárások követhetik, mint például oldószeres extrakció, szorpció, ioncsere vagy precipitációs folyamatok.²⁰ Általánosan elmondható, hogy az aranyvegyületek koncentrációja a kioldó oldatban általában jóval kisebb, mint más egyidejűleg kioldódó fémvegyületeké (pl. réz), ami megnehezíti az aranyvegyületek visszanyerését. Az említett eljárások átfogó problémái a folyamatok hosszas időigénye, drága működtetése, nagy anyagigénye és a szelektivitás hiánya.²¹

A fenti elválasztási módszerek közül a szorpció vált a legígéretesebb technikává egyszerűsége és költséghatékonysága miatt. Ipari méretekben kiemelkedő szerepet kap az aktív szén és ioncserélő gyanták alkalmazása Au(III)-ionok megkötésére.²² Ezek hátránya azonban, hogy nem képesek a hidratált Au(III)-ionokat szelektíven megkötni, ami a termelésbe történő visszaforgatás egy jelentős gátját adja.

2.1.4. Szorpció technikák

A szorpció technikák egyszerűségük, nagy hatékonyságuk és gazdaságosságuk miatt nagyon előnyösek. Az iparban széleskörűen alkalmaznak szorbenseket különböző szennyezők és fémionok eltávolítására, leggyakrabban zeolitokat²³ és aktív szenet.²⁴ A szorbensek hatékonyságát nagyban befolyásolják a szerkezeti tulajdonságai és a felületén hozzáférhető funkciók csoportok minősége és mennyisége. A nyitott, átjárható szerkezetű szorbensekben lehetővé válik a közegben oldott részecskék bejutása, és ott a felületi funkciók csoportok általi megkötése. A korábban bemutatott hidrometallurgiai technológiák kiegészítéseként a szorpció is vizes közegben zajlik, de az előbbiekkal ellentétben ez a módszer alacsonyabb anyag- és energiaigényű és nem igényel költséges beruházásokat. Különösen ígéretesek szorpció célokra a nanostruktúrált anyagok, mint például a nanocsövek, nanohuzalok vagy az aerogélek.²⁵ Az aerogélek a vázszerkezetre felvitt funkciók csoportok segítségével szelektívvé tehetők a célzott fémionra, amely csökkenti a további feldolgozási költségeket. Továbbá eredményes módszerek bizonyultak természetes, biodegradálható anyagok, például zselatin, kitozán vagy cellulóz felhasználása, amelyek környezetbarát alternatívákat biztosíthatnak.²⁶ Az utóbbi időben a kis költségű, mezőgazdasági melléktermékekből származó szorbensek jelentős kutatási figyelmet kaptak világszerte.

2.2. Szorpciós folyamatok fizikai-kémiája

A szorpció fogalma mind az abszorpciót, mind az adszorpciót magában foglalja. Ez a két folyamat olyan anyagátmeneteket jelöl, ahol egy gázfázisú komponens folyadékban, vagy egy fluidum vagy oldott anyag szilárd anyag felületén dúsul fel. A környezeti folyamatokban az adszorpció (felületi megkötődés) és abszorpció (az anyag belsejében való megkötődés, beoldódás) szorosan összefonódik. Tovább árnyalva, fizikai kölcsönhatás révén megvalósulhat fiziszorpció, illetve kémiai kötés kialakulása révén kemiszorpció. Ezen folyamatok megkülönböztetése helyett célszerűbb a szorpció kifejezést használni, amely átfogóan lefedi mindkét mechanizmust.

Az adszorpciós viselkedés jellemzőit a termodinamikai egyensúlyi állapot kialakulása és az adszorpciós kinetika alapján értelmezzük. A kinetika esetében az adszorbeált mennyiség időbeli változásait mérjük, és az így nyert kísérleti adatokat felhasználjuk egy megfelelő kinetikai modell kidolgozásához. Egyensúlyban, állandó hőmérsékleten vizsgálva adszorbeált mennyiségeket, adszorpciós izotermákat mérhetünk. Az adszorpciós egyensúly szempontjából fontos termodinamikai paraméterek, mint a Gibbs-szabadenergia, az entrópia és az entalpia változásai az adszorpciós izotermák alapján értékelhetők. Az egyik legelterjedtebben megvalósuló izoterma modellje Irving Langmuir nevéhez köthető. A Langmuir izoterma három alapvető feltevésen nyugszik: monomolekuláris borítottság kialakulása, az adszorpciós helyek ekvivalenciája és ezek függetlensége. Általánosan a következő egyenlettel írhatjuk le:

$$n^s = \frac{n_m \times K \times P}{1 + K \times p} \quad \text{és} \quad K = \frac{k_d}{k_a} \quad (5)$$

ahol n^s a p nyomáson egységnyi felületen adszorbeált mennyiség, n_m a szoros illeszkedésű monomolekuláris réteghez tartozó adszorpciós kapacitás, K a folyamat egyensúlyi állandója, k_a és k_d az adszorpció, illetve deszorpció sebességi együtthatója.

2.3. Aerogélek mint szorbensek

2.3.1. Az aerogélek

Az aerogélek nagy fajlagos felületű (500-1200 m²/g), nagy porozitású (90-99,8%), rendkívül kis sűrűségű ($\rho = 0,03-0,50$ g/cm³), kis dielektromos állandóval ($k = 1,0-2,0$) rendelkező porózus szilárd anyagok.²⁷ A leggyakoribb szerves aerogél típusok közé tartoznak a szilícium-dioxid és az egyéb fém-oxid alapú aerogélek. A szerves aerogélek közül kiemelendők például a rezorcin-formaldehid és melamin-formaldehid aerogélek, de biopolimerekből is gyakran készítenek aerogéleket, mint például cellulóz, alginát vagy a zselatin²⁸

aerogélek. A hibrid aerogélek olyan többkomponensű rendszerek, amelyek szerkezetét tekintve homogén fázist alkotnak, vagyis az alkotóelemek molekuláris szinten keverednek egymással. A különböző típusú aerogélek tulajdonságai révén sokféle alkalmazásban használhatók. A kiváló hőszigetelés miatt építőipari szigetelőanyagként, a nagy fajlagos felület miatt pedig katalizátorként és szorbensként is felhasználhatók. Az aerogélek alkalmazási lehetőségei az prekursorok és a szintézis paramétereinek finomhangolásával tovább bővíthetők.

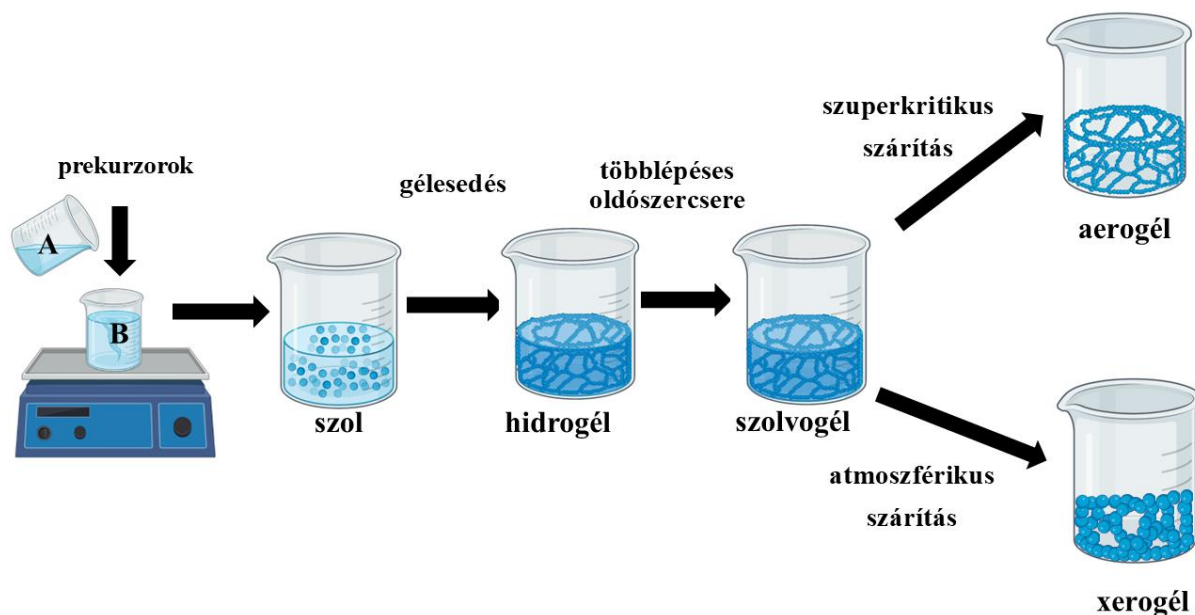
2.3.2. Aerogélek szorpciós tulajdonságai

Az aerogélek porózus szerkezete (általában mezo- vagy mikroméretű pórusokkal) és nagy fajlagos felülete rendkívül hatékonyá teszi őket szorpciós alkalmazásokra. Kémiai szerkezetük lehetőséget nyújt különböző funkciós csoportok (pl. amino-, karboxil-, szulfonil-csoportok) beépítésére, amelyek jelentősen növelhetik a szorbens szelektivitását és szorpciós kapacitását.²⁹ Ezen tulajdonságok alapján az aerogélek kiválóan alkalmasak lehetnek különböző szennyezőanyagok vizes közegből való eltávolítására vagy értékes vegyületek visszanyerésére. Biokompatibilis változataik környezetbarát alternatívát jelenthetnek sok más, jelenleg használt szorbenssel szemben. Kutatócsoportunk számos hibrid aerogélt fejlesztett ki különböző biopolimerek felhasználásával, például szilika-zselatin³⁰, szilika-kazein, valamint szilika-alginát géleket, amelyeket aztán szorpciós célokra is sikeresen alkalmaztak.

2.3.3. Az aerogélek szintézise

Az aerogélek szintézise több lépésből áll, melyek célja összességében a gélváz létrehozása, azt követően pedig annak olyan módú szárítása, amely a porózus szerkezetet sértetlenül megőrzi (1. ábra). A folyamat három fő lépése a szol-gél eljárás a gélváz kialakítására, ezt követi az oldószer-csere, végül a szuperkritikus extrakció. A szol-gél eljárás egy folyadékfázisban végbemenő polimerizációs vagy polikondenzációs folyamat, amely során megfelelő prekursor molekulák felhasználásával nanostruktúrált, térhálós szerkezet jön létre.³¹ Katalizátorként gyakran alkalmaznak ásványi savakat (sósavat, kénsavat), vagy bázist (ammóniát, nátrium-hidroxidot).³² A kapott hidrogél vagy alkogél szerkezete (pl. pórusmérete) az eljárás során alkalmazott katalizátor segítségével jelentősen változtatható. A szintézis következő lépése az öregítés, amely stabilizálja a gél vázszerkezetét és eltávolítja a szintézis során használt oldószer nyomait. Az öntőformából eltávolított szolvogélt a szintézis során használt oldószerbe helyezik. Az oldószert több lépésben lecserélik a szárításnál használt oldószerre. A szintézis végső lépése a szolvogél szárítása, amelyre több módszer ismert. A szárításnál kulcsfontosságú, hogy a gél nanostruktúrált szerkezete ne szenvedjen drasztikus

változást. Az atmoszférikus szárítással kapott terméket xerogélnak, míg a szuperkritikus körülmények között szárított gél aerogélnak nevezi az irodalom. A szuperkritikus szárítás őrzi meg legjobban a gélek pórusszerkezetét. Aceton, metanol és etanol a leggyakrabban használt oldószerek a szárításra, mivel ezek CO_2 -dal keverve optimálisak a szuperkritikus állapot elérésére. A szuperkritikus szárítás során a szolvogél pórusait kitöltő folyadékot szuperkritikus állapotban eltávolítják. A szuperkritikus állapotban megszűnik a folyadék-gőz határfelület, melynek köszönhetően az aerogélek nem szenvednek zsugorodást.

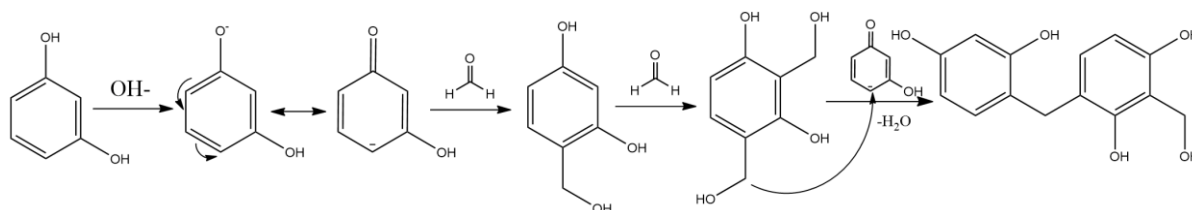


1. Ábra: Az aerogélek szintézisének sematikus ábrája.

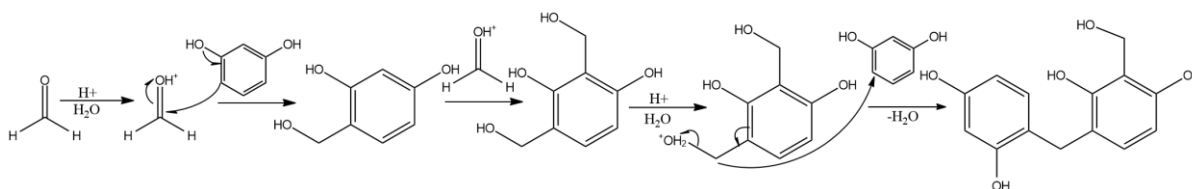
2.3.4. Rezorcin-formaldehid aerogélek

A rezorcin-formaldehid aerogélek³² alapanyagai a rezorcin (1,3-dihidroxibenzol) és a formaldehid, melyek polikondenzációs reakcióval szol-gél eljárás során térhálósított polimert alkotnak.³³ A polimer kiépülése két lépésre vezethető vissza, ezek az aromás szubsztitúció és polikondenzációs reakciók. Az aromás szubsztitúció reakció mechanizmusa nagyban függ a prekursor oldat pH-ját szabályzó vegyülettől, míg a kondenzációs reakció ettől független.³⁴ A szintézis során hozzáadott vegyület szempontjából megkülönböztetünk sav (HCl , H_2SO_4), bázis (NaOH , NH_3) és fémsó (Na_2CO_3 , K_2CO_3) katalizátorok segítségével létrejövő szintézis utakat.³⁵ Bázis hozzáadásával a rezorcint deprotonáljuk, így rezorcinát anionok keletkeznek, amelyek nukleofil támadást hajtanak végre a rezorcin második, negyedik, vagy hatodik pozíciójából a formaldehid molekulán (2. ábra). Savas katalízis esetén az első lépésben a formaldehid protonálódik, ami a karbonil szénatomot elektrofilebbé teszi, és egy azonos S_{EAr} támadást idéz elő a rezorcin részéről (3. ábra). Mindkét esetben egy hidroximetil származék (2-(hidroximetil)-

benzol-1,3-diol, 4-(hidroximetil)-benzol-1,3-diol; 2,4-di(hidroximetil)-benzol-1,3-diol) jön létre, amelyek a polimerizációhoz szükséges monomerek részét képezik. A következő lépésben kondenzációs reakciók egy sora játszódik le, amely során a hidroximetil-származékok hidroximetil-csoportokat veszítenek, és benzil-típusú kationokat képeznek. A keletkezett kationok reakcióba lépnek egy rezorcin molekula benzolgyűrűjével, metilén kötésekkel létrehozva.

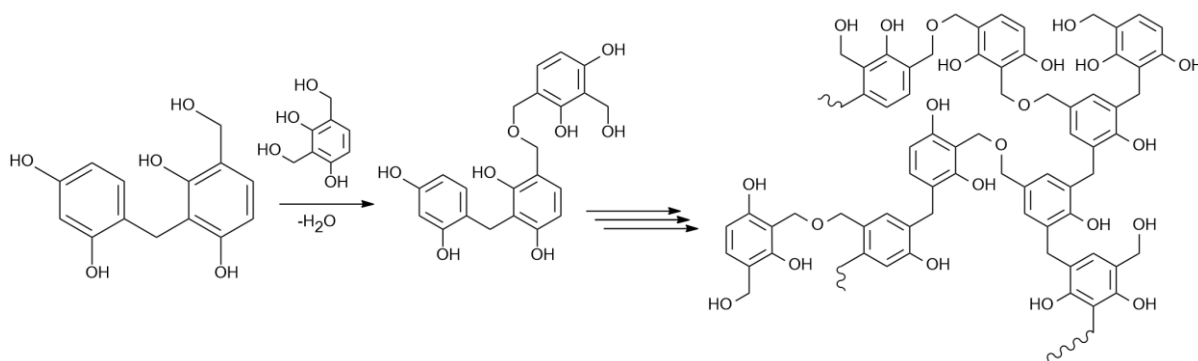


2. **Ábra:** A rezorcin-formaldehid báziskatalizált reakciója.



3. **Ábra:** A rezorcin-formaldehid savkatalizált útvonala.

A 4,4'-metilén-*bisz*(benzol-1,3-diol) formaldehiddel reagálva további hidroximetil-származékokat képez. A keletkezett hidroximetil-származékok további primer molekulákkal, vagy másik hidroximetil-származékkal reagálhatnak. A polikondenzációs reakció során több hidroximetil-származék kapcsolódik vízkilépéssel éterkötéssel keresztül. A reakció végén egy háromdimenziós térhálósított polimer alakul ki (4. ábra).



4. **Ábra:** A rezorcin formaldehid alapegységek polikondenzációs reakciója.

Számos kutatás folyik különféle biopolimerekkel (pl. kitozán, alginát, zselatin) hibridizált rezorcin-formaldehid aerogélek fejlesztésére.³⁶ A szintézisnél hozzáadott hosszú láncú biopolimerek előnyös tulajdonságokat kölcsönözhetnek a stabil rezorcin-formaldehid alapváznak. A hozzáadott polipeptidek például az alkotó aminosavaknak (glicin, prolin, hirdoxiprolin, glutaminsav, alanin, arginin, aszparaginsav, lizin³⁷) köszönhetően, számos, a szorpcióhoz értékes funkciós csoportot szolgáltatnak, amelyek kulcsfontosságú szerepet játszhatnak a hidratált fémionok szelektív megkötésében.³⁸ A biopolimerek felhasználása szorbensek készítéséhez megfelel a körforgásos gazdaság feltételeinek, ugyanis mezőgazdasági- vagy élelmiszeripari hulladékból ilyen módon nagy hozzáadott értékű környezetbarát termék állítható elő. Idegen szóval ezt *waste upcycling*-nak nevezik.

2.4 Anyagvizsgálati módszerek

2.4.1. Pásztázó elektronmikroszkópia

A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) egy kifinomult eszköz, amely lehetővé teszi különféle anyagok felületének nagy nagyítású vizsgálatát. A SEM működése azon alapul, hogy elektronsugarat irányítanak a vizsgálni kívánt minta felületére. Az elektronok kölcsönhatásba lépnek a minta atomjaival, különböző típusú szekunder és visszaszórt elektronokat generálva.³⁹ Az elektronok forrása egy elektronágyú, amely katódból és anódból áll. A működés során elektronok lépnek ki a katódból, amelyeket egy elektromos tér gyorsít a kívánt energiára. Az így keletkezett elektronnyalábot mágnes alapú objektív lencse fókuszálja a minta felületére. A felületről visszaszóródó szekunder elektronokat detektáljuk, és ezekből egy speciális szoftver hoz létre nagy mélységélességű képet. Gyakori jelenség, hogy az aerogélek elektromos szigetelő jellege miatt a mintákat vékony, elektromosan vezető réteggel vonják be, amely rendszerint néhány nanométer vastagságú arany- vagy grafitbevonat. Ez azonban gyakran vezet az eredeti szerkezethez képest jelentősen torzult felületi morfológia kialakulásához.⁴⁰

2.4.2. Infravörös spektroszkópia

A Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR) egy olyan analitikai technika, amely az anyagok molekuláris szerkezetének vizsgálatára szolgál. Az eljárás alapja az infravörös (IR) fény kölcsönhatása az anyag kémiai építőegységeivel, amelyek különböző hullámhosszú IR fényt abszorbeálnak és emittálnak, attól függően, hogy milyen kötések és molekuláris rezgéseket tartalmaznak. A fényforrásból kibocsátott infravörös fény egy része egy mozgó, másik része pedig egy álló tükörről verődik vissza, és az így visszaverődő fénysugarak interferálnak egymással. Az így keletkező interferogram az intenzitás változását mutatja a

mozgó tükör pozíciójának függvényében. Ezt az interferogramot egy számítógép Fourier-transzformációval alakítja át elnyelési spektrummá, amely az anyag molekuláris rezgési módjairól szolgáltat információt.

Bizonyos atomcsoportokhoz, kötésekhez meghatározott hullámszám-sávok tartoznak, amelyek a kötésmódtól függnnek. Ezeket nevezzük karakterisztikus sávoknak, amik alapján a vizsgált anyag kémiai szerkezete azonosítható. Gyakran alkalmazzák ezt a technikát különböző szervetlen anyagok, polimerek ⁴¹ és kompozitok szerkezetének vizsgálatára, mivel érzékenyen reagál a különböző funkciós csoportok jelenlétére és a kötésmódok változásaira.

2.5. Analitikai módszerek

2.5.1. Spektrofluorimetria

A spektrofourometria egy analitikai technika, amely a minták által kibocsátott fluoreszcens fény vizsgálatára épül. Ez a módszer különösen érzékeny a fluoreszcens anyagok koncentrációjára, mivel a kibocsátott fény intenzitása közvetlenül arányos ezzel. A fluoreszcencia mérésére alkalmas készülékeknél két fényfelbontó egységet alkalmaznak, egyet a gerjesztő, egyet az emittált fény megfelelő hullámhosszának kiválasztására. A folyamat során a mintát egy adott hullámhosszúságú fényforrással (gerjesztési fény) világítják meg, amely a gerjesztési monokromátoron keresztül fényt szolgáltat a minta molekuláinak, így azok gerjesztett állapotba kerülnek. Alapállapotba történő visszajutás során fény emittálódik, mely az emissziós monokromátoron keresztül a detektorba jut. A gerjesztő és a detektorba leképeződő emittált fénysugár iránya által bezárt szög 90° , mert ekkor a legkisebb a szórt gerjesztő fény és így legjobb a jel/zaj viszony. A kibocsátott fluoreszcens fény intenzitásának változása rendkívül informatív. Az intenzitás változása emellett utalhat a molekula kémiai környezetére vagy a fizikai interakciókra is. Például, ha a fluoreszcens molekula kölcsönhatásba lép egy másik anyaggal, az fluoreszcenciakioltást vagy fokozást okozhat, ami a molekuláris kölcsönhatások megismerésben is segítséget nyújthat.

2.5.2. Elemanalitikai technikák

Az oldatfázisú mintákban lévő fémionok koncentrációjának meghatározására többféle atomabszorpciós és emissziós spektrometriai technika alkalmazható. A lángatomabszorpciós spektrometria (FAAS) és a grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria (GF-AAS) hagyományosan monoelemes meghatározást tesz lehetővé, míg az induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (ICP-OES) egy multielemes technika, amely különösen alkalmas komplex mátrixú minták fémion-tartalmának meghatározására.

Az ICP-OES előnye a gyorsasága, robusztussága, és a rendkívül kedvező kimutatási határai, amellyel akár nyomelemnyi elemzésre is alkalmas. A módszer képes több mint 70-80 elem kimutatására és mennyiségi meghatározására egy mintából. Szimultán multielemes módszer, mivel a különböző elemek vonalai egyszerre detektálhatók. Hátránya azonban a magas üzemeltetési költség, mivel folyamatos argon gázellátást igényel. A minták előkészítése során számos tényezőt kell figyelembe venni, többek között a minta mátrixát és a szükséges hígítási faktort. Bizonyos esetekben szükséges a mátrixhoz igazodó kémia háttérkorrekció. Az ICP-OES négy fő egységből épül fel: mintavivő rendszer (1), induktív csatolású argonplazma és nagyfrekvenciás generátor (2), fényfelbontó egység és detektor (3), vezérlő és processzor (4). A mintaoldatot beporlasztjuk a mintatérbe, ahol aeroszolként jut a gázáram segítségével az induktív csatolású plazmába. A plazmában a minta komponensei elpárolognak, atomizálódnak és az így keletkezett szabad atomok, illetve ionok gerjesztődnek és az elemekre jellemző hullámhosszúságú fotonokat bocsátanak ki miközben visszatérnek alapállapotukba. A plazmából érkező fényemisszió a polikromátorra érve spektrálisan felbomlik. Az egyes elemek adott hullámhosszúságú spektrumvonalának intenzitását az optikai detektor méri.

3. ANYAG ÉS MÓDSZERTAN

3.1. Felhasznált anyagok és vegyszerek

Az aerogélek előállításához és a szorpciós kísérletekhez használt vegyszerek mind reagens minőségűek voltak (Sigma-Aldrich), beleértve a $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, PtCl_4 , $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ és $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ vegyületeket, valamint a salétromsav (HNO_3) és acetont ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) folyékony reagenseket. A felhasznált formaldehid (HCHO , 23,5 m/m%-os vizes oldat, >1 m/m% metanol tartalom) oldatformájú Roth gyártmányú volt. A rezorcint ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) a Merck gyártotta, míg a hibrid aerogélek előállításához Dr. Oetker márkájú, „A” típusú háztartási zselatint használtunk, garantálva a megbízható minőséget. A vegyszerek további tisztítása nem volt szükséges. A szuperkritikus CO_2 előállításához 99,5+-%-os tisztaságú gázt alkalmaztunk (Linde).

A pH-mérésekhez Metrohm 913 Titrandó automata titrátort használtunk *double-junction* (6.0255.100) elektróddal, amelynek kiegészítő sóhídja KNO_3 oldattal volt feltöltve. A kívánt pH-értékek eléréséhez HNO_3 vagy NaOH megfelelő adagolásával állítottuk be az oldatok pH-ját. Mivel a vizsgált fémionok hajlamosak kloridcsapadékok vagy komplexek képzésére, sósav és KCl -tartalmú elektrolitok alkalmazását elkerültük.

Az összes elemanalitikai célra használt üvegeszközt a kísérletek előtt 24 órára 1:5 arányú salétromsav és ioncserélt víz keverékébe áztattuk, majd alaposan átöblítettük és szárítószekrényben megszáritottuk. Az elemanalitikai vizsgálatokhoz már a minta-előkészítéstől kezdve analitikai tisztaságú vegyszereket használtunk. A folyékony reagensek, mint a 65 m/m% HNO_3 és 35% HCl a VWR-től származtak. A méréshez szükséges kalibráló oldatokat 1000 mg/l Superco ICP IV standard oldat, valamint 1000 mg/l koncentrációjú monoelemes $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ és $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ standard oldatok (Merck-Superco) hígításával készítettük el. A minták előkészítéséhez és hígításához ioncserélt ultratiszta vizet ($\rho = 0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$, Arium® Mini Ultrapure Water Systems) használtunk. A tömegméréseket Sartorius Cubis MCA 225P típusú analitikai mérlegen végeztük.

3.2. A rezorcin-formaldehid aerogélek szintézise

A különböző mennyiségben zselatint tartalmazó rezorcin-formaldehid aerogéleket szol-gél eljárással állítottuk elő. A hibrid váz kialakításának első lépése a gélesítés volt, amelyhez meghatározott mennyiségű rezorcint (2,60 g) oldottunk fel 9,97 ml szobahőmérsékletű analitikai tisztaságú vízben, majd hozzáadtunk 11,75 g oldatformájú formaldehidet. Ezt a keveréket hagytuk szobahőmérsékleten keveredni 40 percig. A hosszú kevertetés a rezorcin

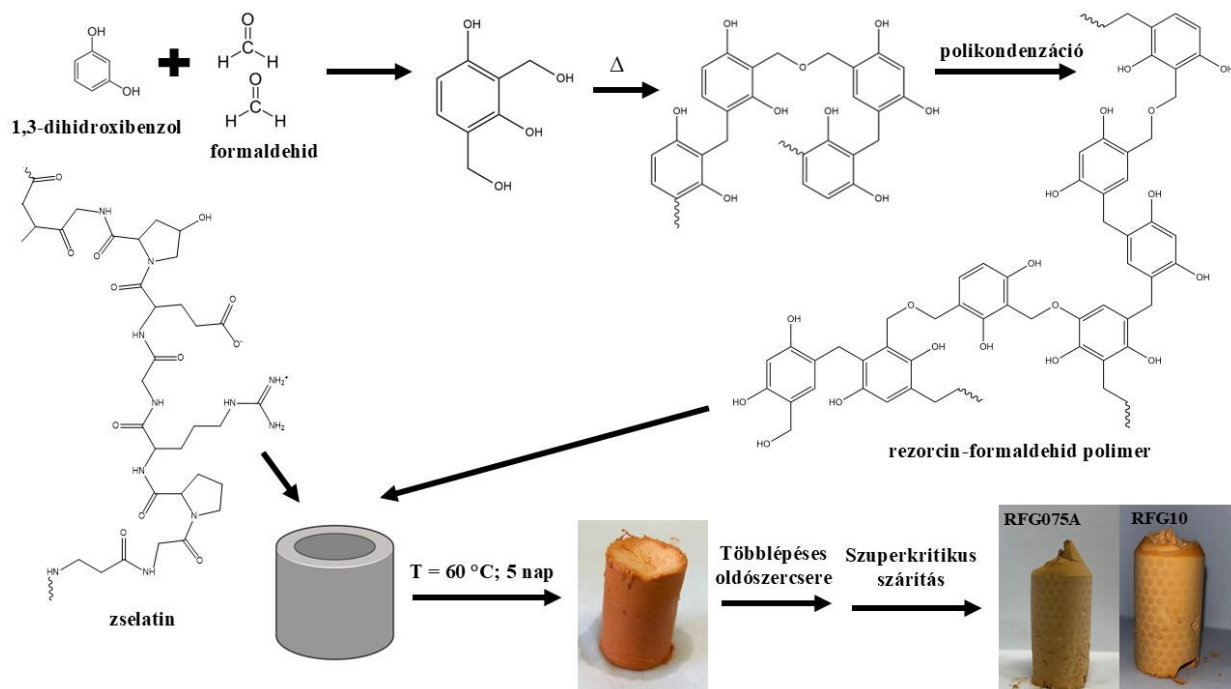
feloldódását, illetve a rezorcin és formaldehid között kialakuló addíciós reakciót segítette. A keveréssel párhuzamosan elkészítettük a második oldatot változó zselatin tartalommal, 0,50-1,50 g zselatin és 10 ml desztillált víz felhasználásával. A kimért zselatin darabokat 50 °C-os vízben oldottuk fel, majd 10 percig kevertettük állandó hőmérsékleten. A két oldatot elegyítettük egymással, majd az 1. táblázatnak megfelelően 200 µl salétromsavat (0,972 M) adtunk az elegyhez. Az így kapott oldatokat további 30 percig kevertettük. A kapott elegyet henger alakú, műanyag (PE) centrifugacsövekbe töltöttük, majd szárítószekrényben, zárt edényben 5 napon keresztül 60 °C-on tartottuk a teljes gélesedés végbemenetelig. A szilárd gél az öntőformából eltávolítva perforált alumínium tartókba helyeztük, hogy végrehajtsuk a többlépéses oldószercserét. Első lépésként desztillált víz és aceton 1:3 elegyébe tettük (24 óra), majd a vizet fokozatosan, öt lépésben acetonra cseréltük. Minden egyes oldószercserében a szolvogélt 24 órán át áztattuk. Az oldószercserék utolsó fázisában friss acetont használtunk. A többlépéses oldószercsere biztosítja az aerogélek mikro- és makroszkopikus szerkezetének reprodukálható előállítását. Az előállított aerogél szárazanyagra mutatott zselatintartalma és a szintézis során hozzáadott katalizátortartalma az 1. táblázatban látható. A jelölésben az „RFG” az aerogélt alkotó anyagok kezdőbetűit, a számsorozat a zselatin tartalmat, míg az „A” betű a savkatalízis alkalmazását, vagy hiányát adja meg.

1. Táblázat: Az aerogélek összetétele szárazanyagra vonatkoztatott zselatintartalom és a hozzáadott katalizátor mennyiség feltüntetésével.

	Zselatin tartalom (m/m%)	Katalizátor tartalom
RFG05	12,70%	–
RFG05A	12,70%	200 µl HNO ₃ (0,973 M)
RFG075	18,00%	–
RFG075A	18,00%	200 µl HNO ₃ (0,973 M)
RFG085A	19,40%	200 µl HNO ₃ (0,973 M)
RFG09A	20,00%	200 µl HNO ₃ (0,973 M)
RFG10	21,60%	–
RFG10A	21,60%	200 µl HNO ₃ (0,973 M)

A végső lépésben a gél szerkezetéből az acetont folyékony szén-dioxiddal, 54 bar nyomáson, szobahőmérsékleten többszöri öblítéssel távolítottuk el. A szárítást szuperkritikus szén-dioxiddal végeztük, 100 bar nyomáson és 60 °C-on. Ezen eljárás alkalmazásával öt, különböző mennyiségű zselatint tartalmazó aerogélt készítettünk: száraz tömegre vetítve 12,70;

18,0; 19,40 és 21,60 m/m% zselatint tartalmazó hibrideket. A rezorcin-formaldehid hibrid aerogélek készítési folyamatát és általános szerkezetüket az 5. ábra szemlélteti.



5. Ábra: A rezorcin-formaldehid-zselatin aerogélek szintézisét bemutató sematikus ábra.

3.3. Karakterizálási módszerek

A pásztázó elektronmikroszkópos (*scanning electron microscopy*, SEM) felvételek ThermoFisher Scientific Scios™ 2 DualBeam™ pásztázó elektronmikroszkóppal készültek. Az egyedi detektorrendszer lehetővé tette a kis feszültségű pásztázó elektronmikroszkópia (LV-SEM) alkalmazását anélkül, hogy vezető bevonatot kellett volna felvinni az aerogélek felületére.⁴⁰ A méréseket 1–2 kV gyorsítófeszültség mellett, 2–5 mm-es munkatávolsággal végeztük, ami lehetővé tette az aerogélek frissen tört felületeinek eredeti állapotban történő vizsgálatát. A minták rögzítéséhez vákuumálló szénszalagot használtunk, de további mintaelőkészítésre nem volt szükség.

Az előállított gélek és zselatinpor kémiai és szerkezeti tulajdonságainak vizsgálatához Fourier-transzformációs infravörös (FT-IR) spektrumokat rögzítettünk (Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer). A mérés során 10 mg zselatint és aerogélt porítottunk, majd ezeket az FT-IR spektrofotométer kristálycellájára (*Universal diamond ATR sampling module*) helyeztük. A mérést $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ tartományban, szobahőmérsékleten végeztük. Az automatikusan gyűjtött jelek 1800 szkennelésből származtak, 2 cm^{-1} felbontással.

3.4. Kevert reaktoros kísérletek

Az aerogélek különböző hidratált fémionok iránti affinitását és a szorpció egyensúlyi viszonyait kevert reaktoros kísérletekben vizsgáltuk. A kísérletekhez az aerogél szuszpenzióját és a fémionok oldatát elegyítettük, és a minták pH-értékét állandóan ($\text{pH} = 2,0 \pm 0,1$) tartottuk. Ehhez híg HNO_3 -oldatot készítettünk ioncserélt vízből és 0,010 M HNO_3 -oldatból, amit minden oldat és szuszpenzió elkészítéséhez használtunk. Az oldatokat előre savazott üveg- vagy teflon edényekben tároltuk. Az aerogél szuszpenziót $c = 320 \text{ mg/l}$ koncentrációban állítottuk elő, melyhez az aerogélt 10 percig nedvesen őröltük a híg HNO_3 -oldatban Potter-Elvehjem homogenizátorral, majd 15 percig ultrahangos fürdőbe helyeztük és 20 percig 300 rpm-en kevertettük mágneses keverőn. Ez a módszer biztosította a stabil szuszpenziót.

A fémionok törzsoldatát ($c_M = 5\text{--}1000 \text{ mg/l}$) a megfelelő fémion nitrát- vagy kloridsóiból készítettük híg HNO_3 oldatban való feloldással. A kívánt pH-értékeket minden esetben *double-junction* elektród segítségével állítottuk be és ellenőriztük. A szorpciós kísérletekhez az aerogél szuszpenziót és a fémion törzsoldatokat kevertük össze, így 10 ml térfogatú mintákat készítettünk, amelyek kezdeti fémion koncentrációja 10–500 mg/l között változott. A szorpciós egyensúly kialakulásához 4-6 órás kevertetési időt biztosítottunk, majd a mintákat centrifugáltuk, és a két fázis (aerogél pellet és felülúszó oldat) fémiontartalmát megfelelő minta-előkészítést követően elemanalitikai módszerekkel határoztuk meg. A mintaoldatok pH-ja nem változott jelentősen a kísérletek során (a maximális eltérés 0,14 volt).

Ezt a kísérleti elrendezést alkalmaztuk az előállított rezorcin-formaldehid-zselatin aerogélek és különböző fémionok (Ag(I), Hg(II), Pt(II), Au(III), Cd(II), Ni(II), Pt(IV), Pt(II), Pd(II), Pb(II), Zn(II), Co(II), Cu(II)) kölcsönhatásának vizsgálatára az RFG075A és RFG10 aerogélek esetén. Az aerogél szorbensek különböző fémionok iránti affinitását a fémionokat külön-külön, illetve együttesen tartalmazó oldatokkal is vizsgáltuk, 150 mg/l-es koncentrációjú fémion oldatokban. A kompetitív szorpció vizsgálatához két iont tartalmazó oldatokat is készítettünk, Hg(II) + Au(III) kombinációban. Az RF gélek szorpciós kapacitásának meghatározásához szorpciós izotermákat vettünk fel. A kísérleteket $\text{pH}=2,0$ -n 0-500 mg/l-es fémion-koncentráció tartományban végeztük.

A szorpciós folyamat optimalizálása során kulcsfontosságú az ideális pH tartomány megtalálása. A pH jelentősen befolyásolja a szorbens felületének töltését, a funkciócsoportok protonáltságát, valamint a vizsgált fémionok hidrolízisét. A pH-függés vizsgálata során pontosan beállított pH-jú híg HNO_3 -oldatokat készítettünk. A szorpciót 1-től 4-ig terjedő pH-tartományban vizsgáltuk a fent részletezett kísérleti elrendezéssel megegyezően. Nagyobb pH alkalmazása nem volt lehetséges az Au(III)-ionok hidrolízise miatt.

A szorpciós folyamat hőmérsékletfüggésének vizsgálata szintén alapvető fontosságú a szorpciós kapacitás optimalizálása szempontjából. A hőmérséklet hatását 20 – 60 °C között vizsgáltuk az előzőekkel megegyező kísérleti elrendezésben.

Vizsgáltuk továbbá, hogy mennyi idő szükséges a szorpciós egyensúly beállításához. A kísérletek során $c_M = 200\text{--}400$ mg/l kiindulási fémion koncentrációjú minták esetében a kontaktidőt 15 és 360 perc között változtattuk. Miután a meghatározott kevertetési idő letelt, a minták keverését megszüntettük, és centrifugálással elválasztottuk az aerogél pelletet és a fémion-tartalmú oldatokat. Minden mérési ponthoz külön standardoldatot is készítettünk, annak érdekében, hogy az Au(III) esetleges hidrolízisét az idő függvényében ellenőrizni tudjuk.

3.5. A felülúszók elemanalitikai vizsgálata

A felsorolt kísérletek során kapott oldatok (felülúszók, roncsolt aerogél pelletek) fémion koncentrációjának meghatározását induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriával végeztük (Agilent Technologies, ICP-OES SVDV 5100). Az oldatmintákat az elkészítést követően 0,1 M-os salétromsav oldattal megsavanyítottuk, szükség esetén hígítottuk. Öt-pontos kalibrációt alkalmaztunk (0–50 mg/l) 1000 mg/l-es monoelemes és multielemes standard törzsoldatokból hígítva. Az elemek által kibocsátott emissziót legalább három hullámhosszon mértük minden elem esetén, majd a kalibráló görbe illeszkedése és a jel/zaj viszony alapján állapítottuk meg a mérések kivitelezéséhez legalkalmasabb hullámhosszt (2. táblázat). Minden minta esetében három ismétlésből származó mérési adatot átlagoltuk és azok szórását számoltuk. Az ICP-OES készülék mérési paramétereit a 3. táblázatban tüntettük fel.

2. Táblázat: Az ICP-OES készülék mérési paramétereit.

	ICP-OES
Ag	241,318 nm
Au	242,794 nm
Cd	228,802 nm
Co	238,892 nm
Cu	324,754 nm
Hg	253,652 nm
Ni	216,555 nm
Pb	283,305 nm
Pd	340,458 nm
Pt	217,468 nm
Zn	213,857 nm

3. Táblázat: Az ICP-OES készülék mérési paraméterei.

ismétlések száma	3
pumpa sebessége	12 rpm
mintaadagolás	manuális
felszívási idő	15 s
stabilizációs idő	10 s
megfigyelési mód	SVDV
kiolvasási idő	5 s
RF teljesítmény	1,20 kW
porlasztógáz áramlási sebessége	0,70 l/min
plazmagáz áramlási sebessége	12,0 l/min
megfigyelési magasság	8 mm

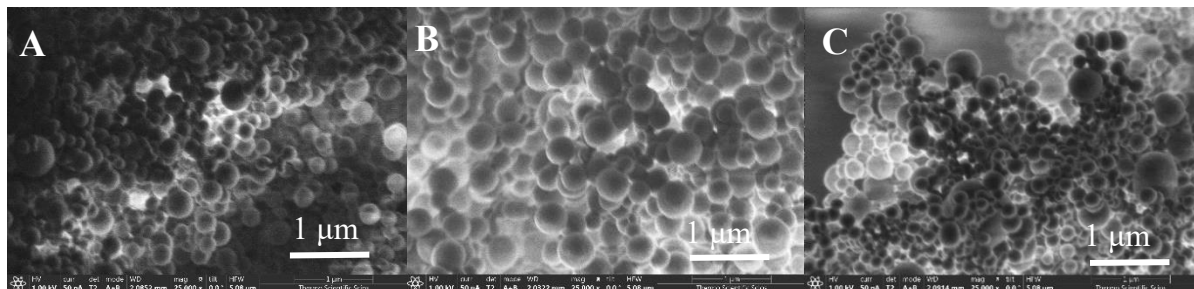
3.6. A szorpció vizsgálata spektrofotometriával

A kísérlet kivitelezéséhez a kevert reaktoros kísérletben bemutatott minta-előkészítési protokollt alkalmaztuk. Az Au(III)-ra vonatkozóan 5–50 mg/l közötti koncentrációkat állítottunk be a mintaoldatokban, míg az aerogél koncentrációja (RFG10) 100 mg/l volt minden mintában. A kísérletet négyoldalú kvarc küvettában végeztük (*Cuvette Standard Q Quartz Glass 10 mm, Mettler Toledo*). A használt mintatartó szabályozott hőmérséklettartásra képes, amit a beépített hűtő- és fűtőkör biztosít. A mintákat mágneses keverőmag segítségével a mérés során 400 rpm fordulatszámmal kevertettük. Előzetes fotometriás mérések alapján a választott besugárzási (gerjesztési) tartomány 200–500 nm volt. Az emissziós spektrumok és intenzitások alapján az optimális gerjesztési hullámhossz 200 nm-nek adódott.

4. EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

4.1. A szorbens karakterizálása

Pásztázó elektronmikroszkópia segítségével vizsgáltuk az előállított aerogélek morfológiáját. A 6. ábrán láthatóak az RFG085A, az RFG10 és RFG10A aerogelekről készített felvételek. Az aerogélek felépítésükben hasonlóságot mutatnak, mindegyik gömbszerű alapegységekből épül fel. A gömbök átlagos átmérője az RFG085A aerogél esetén 248 nm, az RFG10 aerogél esetén 368 nm, míg az RFG10A aerogél esetén 189 nm, amiket a felvételek kézi elemzésével állapítottunk meg. Elmondható, hogy a zselatintartalom növelésével nő az alapvázat felépítő részecskék mérete, amit a 6/A és 6/B felvételek közötti különbség is jól szemléltet. A mérés során a zselatintartalom mellett a savkatalizátor hatását is vizsgáltuk, és megfigyeltük, hogy a savkatalizátor alkalmazása a szintézis során kisebb átmérőjű gömbök képződését eredményezi (6/B és 6/C ábra).

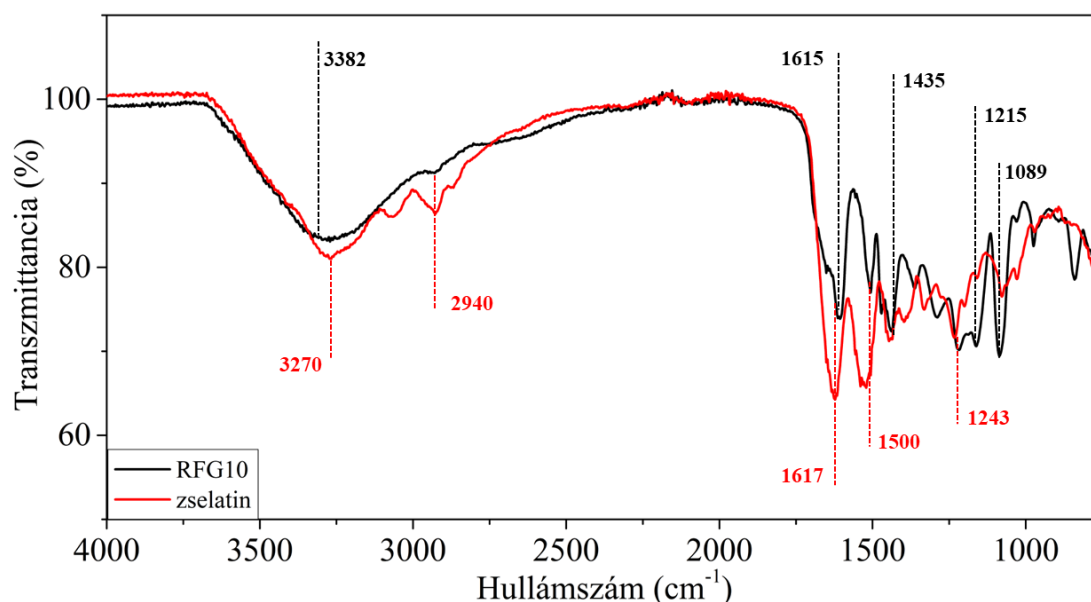


6. **Ábra:** Pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételek az RFG085A (A), RFG10 (B) és RFG10A (C) aerogelekről 25k nagyításban.

Az aerogélek kémiai szerkezetének felderítését FT-IR vizsgálatokkal kezdtük. A különböző zselatintartalmú rezorcin-formaldehid aerogélek IR spektrumai között nem tapasztaltunk szignifikáns különbséget. A 7. ábrán a szintézishez használt zselatin valamint az RFG10 aerogél spektrumait hasonlítottuk össze a 4000–400 cm^{-1} hullámhossz tartományban. Kutatócsoportunkban korábban már vizsgáltak különböző polimer és biopolimer aerogéleket IR technikával. A kapott spektrumokat ezekkel a korábbi eredményekkel, illetve az irodalomban fellelhető rezorcin-formaldehid alapú géleket vizsgáló spektrumokkal vetettük össze. A spektrumokban egyértelműen azonosítani tudtuk mind a biopolimer komponensekre, mind pedig a rezorcin-formaldehid vázra jellemző csúcsokat, ami igazolta a szintézis sikerességét. A spektrumban 5 fő elnyelési sávot azonosítottunk a rezorcin-formaldehidre vonatkozóan, ν_1 3280 cm^{-1} -nél, ν_2 2940 cm^{-1} -nél, ν_3 1608 cm^{-1} -nél, ν_4 1435 cm^{-1} -nél, ν_5 1217 cm^{-1} -nél és 1085 cm^{-1} -nél, amelyek megegyeznek az szakirodalomban közölt értékekkel.³⁹ A 3280 cm^{-1} hullámhossz értéknél jelentkező sáv főként a rezorcin molekulákon található -OH

csoportjainak tulajdonítható, de lehetséges, hogy a polimerizációban nem résztvevő benzol gyűrűn található $\text{-CH}_2\text{OH}$ csoportok is detektálhatók. A 2860 cm^{-1} és 2920 cm^{-1} hullámszám tartományában megfigyelt csúcs a $\text{-CH}_2\text{-}$ csoportok szimmetrikus rezgéseinek köszönhető. A 1608 cm^{-1} hullámszám tartományában megfigyelt csúcs a C=C csoport jelenlétére utal, amely összeköthető az alapvázban található aromás gyűrűkkel. Az 1217 és 1085 cm^{-1} -nél található sávok két rezorcin molekula között létrejövő C-O-C csoportok jelenlétét igazolják, amelyek bizonyítják a polikondenzációs termék létrejöttét.

A lapzselatin és az előállított gélek spektrumának összehasonlítása alapján elmondható, hogy az előállított aerogélben detektálhatók a zselatinra jellemző sávok. Az azonosított csúcsok a következők: 3270 cm^{-1} (Amid-A, NH vegyértékrezgés), 1617 cm^{-1} (Amid-I, C=O vegyértékrezgés), 1500 cm^{-1} (Amid-II, NH deformációs rezgés és CN rezgés kombinációja), valamint 1243 cm^{-1} (Amid-III, NH deformációs rezgés és CN vegyértékrezgés kombinációja).

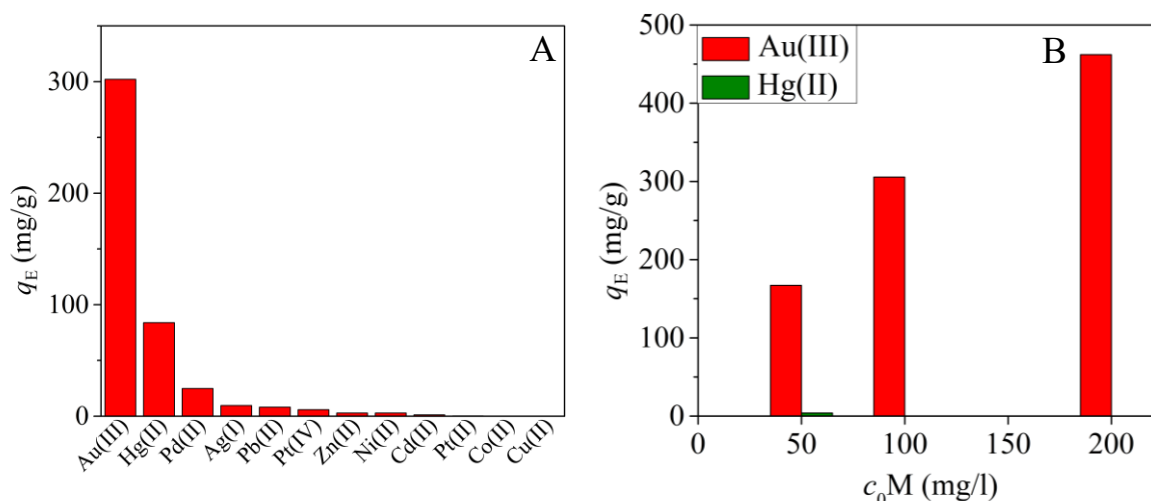


7. **Ábra:** Az RFG10 aerogél és a felhasznált zselatin FT-IR spektrumának összehasonlítás.

4.2. A szorbens szelektivitása

Kevertreaktoros kísérletek segítségével tanulmányoztuk az aerogélek hidratált Au(III) , Hg(II) , Pd(II) , Ag(I) , Pb(II) , Pt(IV) , Pt(II) , Zn(II) , Ni(II) , Cd(II) , Co(III) és Cu(II) ionok iránt mutatott affinitását. A kísérletet elvégeztük a felsorolt ionokat külön-külön és együttesen is tartalmazó oldatokkal. A mérések eredményei egyértelműen azt mutatják, hogy az aerogélek rendkívül szelektívek a hidratált Au(III) megkötésre. Az RFG075A által szorbeált fémionok mennyiségét 100 mg/l kiindulási fémion koncentrációk mellett a 8/A ábra szemlélteti. Az Au(III) -n kívül a Hg(II) az egyetlen fémion, amely számottevő mértékben kötődik az

aerogélekhez. Emiatt a szorpciós vizsgálatot elvégeztük kizárólag Au(III)-és Hg(II)-ionokat tartalmazó oldatokban is, különböző kiindulási koncentrációk alkalmazásával. Ezzel igazoltuk az aerogél Au(III)-ionok iránti kimagasló szelektivitását (8/B ábra). Ezt követően az Au(III) megkötésére vonatkozó szorpciós tulajdonságok meghatározására fókuszáltunk.

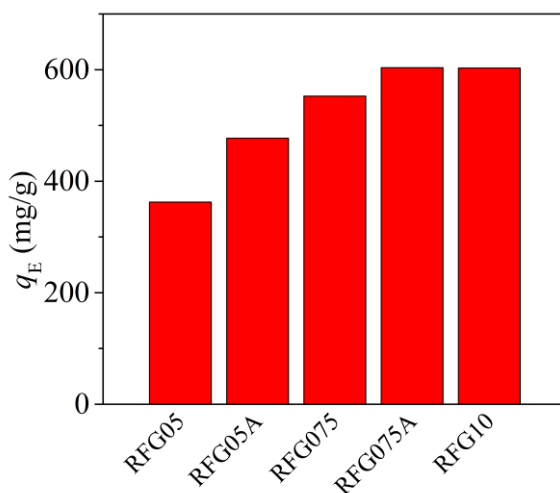


8. **Ábra:** A: Az RFG075A aerogél különböző fémionokra mutatott szelektivitása. $c_M = 100$ mg/l, $c_{\text{Aerogél}} = 320$ mg/l, $t = 4$ h, $\text{pH} = 2,0$. B: Az Au(III) és Hg(II) ionok egyidejű szorpciója során mért szorpciós kapacitások. $c_{\text{Aerogél}} = 320$ mg/l, $t = 4$ h, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,0$.

4.3. A zselatintartalom hatása az Au(III) megkötésére

Mivel az RF géleket különböző zselatintartalmú változatokban állítottuk elő, így vizsgáltuk annak hatását is az Au(III) megkötésére. Azonos kiindulási fémion koncentráció és azonos körülmények alkalmazásával végeztünk szorpciós kísérleteket az RFG05, RFG05A, RFG075, RFG075A, RFG10 gélekkel. Az 9. ábrán jól látható, hogy nagyobb zselatintartalom mellett nő a megkötött Au(III) mennyisége, így az RFG075A és az RFG10 aerogélek mutatták a legjobb teljesítményt. Ebből arra következtethetünk, hogy a zselatint alkotó aminosavak funkciós csoportjai szerepet játszanak az Au(III)-ionok megkötésében. Ezekkel a kísérletekkel a savkatalízis hatását is vizsgáltuk az Au(III) megkötésére. A SEM felvételeken azt láthattuk, hogy a katalizátor alkalmazása kisebb részecskeméretet, tehát nagyobb fajlagos felületet eredményez. Ezt alátámasztották a szorpciós kísérletek is, ugyanis a savkatalizátor alkalmazásával készített géleknél, ugyanolyan zselatintartalomnál nagyobb megkötött Au(III) mennyiséget mértünk. Fontos megjegyezni, hogy egy bizonyos határérték fölött az aerogélek szorpciós kapacitása nem növelhető tovább zselatintartalmuk növelésével. 21,60 m/m% feletti zselatin tartalmú aerogélt nem tudtunk sikeresen szintetizálni, ugyanis már a rezorcin-formaldehid és zselatin oldat elegyítését követően kiválik az oldatból a hozzáadott zselatin egy

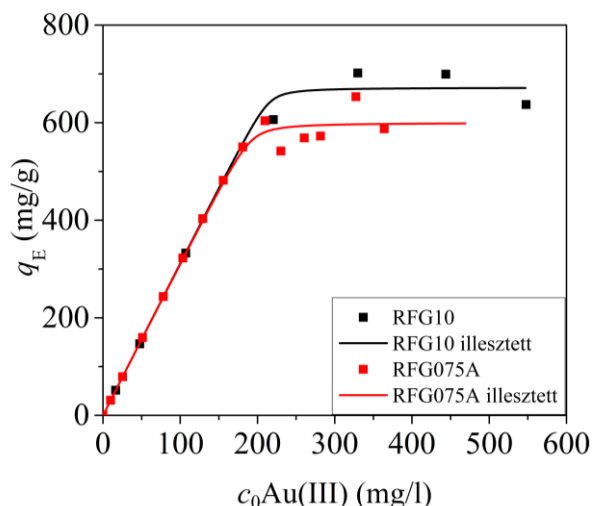
része és egy inhomogén anyagot kapunk. Az RFG10 minta vártnál kisebb kapacitásában is szerepe lehet annak, hogy egy bizonyos zselatintartalom fölött a zselatin nagy mennyiségének jelenléte hozzájárulhat a pórusok bezáródásához és a hozzáférhető aktív kötőhelyek számának csökkenéséhez.



9. **Ábra:** A különböző zselatintartalmú aerogélek szorpciós kapacitása. $c_0\text{Au(III)} = 200 \text{ mg/l}$, $C_{\text{Aerogél}} = 320 \text{ mg/l}$, $t = 4 \text{ h}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,0$.

4.4. Au(III) szorpció izotermája

Az előző fejezetben részletezett eredmények alapján a további kísérleteket a legígéretesebbnek mutakozó RFG075A, RFG10 aerogélekkel végeztük el. A szorpciós izoterma meghatározásához az aerogél minták által megkötött Au(III)-ionok mennyiségét ábrázoltuk a kiindulási fémion koncentráció függvényében (10. ábra). Azért nem az egyensúlyi fémion-koncentráció került az x-tengelyre, mert mindkét aerogél a fémionok több mint 95%-át megkötötte 10–150 mg/l-es kiindulási koncentráció mellett, így az oldatban gyakorlatilag nem maradt fémion. A telítési szakaszban, 200–500 mg/l-es kezdeti koncentrációnál a fémiok 60–70%-a szorbeálódott. Ebből az erős kötődésből az következtethető, hogy a zselatin tartalmú rezorcin-formaldehid aerogélek kiválóan képesek koordinálni az Au(III)-ionokat.



10. **Ábra:** Az Au(III)-ionok RFG075A és RFG10 aerogéleken történő szorpció izotermái.

$c_{\text{Aerogél}}=320 \text{ mg/l}$, $t=6 \text{ h}$, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,0$.

Az adatpontokat megpróbáltuk illeszteni különböző izoterma modellekkel, azaz matematikai görbealak-analízist végeztünk. A kísérletileg mért adatpontokból az aerogél szorpció kapacitását végül az egymással ekvivalens kötőhelyeket feltételező egyensúlyi modellel, azaz a Langmuir modellel számítottuk, Scientist szoftver segítségével. A Langmuir-izotermának megfelelő matematikai egyenletek, az egyensúlyi, vagy a kiindulási Au(III)-koncentráció alkalmazásával a következők:

$$q_E = \frac{[\text{Au(III)}]_{\text{ads}}}{c_{\text{Aerogél}}} = \frac{K_L [\text{Au(III)}]_{\text{sol}} S}{1 + K_L [\text{Au(III)}]_{\text{sol}}} \quad (6)$$

$$q_E = \frac{[\text{Au(III)}]_{\text{ads}}}{c_{\text{Aerogél}}} = \frac{\left\{ \left(c_{\text{Aerogél}} S + c_0 \text{Au(III)} + \frac{1}{K_L} \right) - \sqrt{\left(c_{\text{Aerogél}} S + c_0 \text{Au(III)} + \frac{1}{K_L} \right)^2 - 4 c_0 \text{Au(III)} c_{\text{Aerogél}} S} \right\}}{2 c_{\text{Aerogél}}}$$

Az egyenletekben q_E jelöli az egyensúlyi állapotban megkötött fémionok mennyiségét, amelyet egységnyi tömegű szorbensre (mg/g) vonatkoztatva adtuk meg. Az $[\text{Au(III)}]_{\text{ads}}$ az adszorpció egyensúlyban az oldatból megkötött Au(III)-ionok koncentrációját mutatja (mg/l). A $c_{\text{Aerogél}}$ az aerogél koncentrációját jelenti (g/l), míg az $[\text{Au(III)}]_{\text{sol}}$ az egyensúlyi állapotban az oldatban maradt Au(III) koncentrációját (mg/l), a $c_0 \text{Au(III)}$ pedig a kiindulási Au(III) koncentrációját

(mg/l) adja meg. Továbbá az S a szorbens szorpciós kapacitását (mg/g), míg a K_L a Langmuir egyensúlyi állandót jelöli (l/mg). A Langmuir modell alkalmazásával $S = 672 \pm 14$ mg/g szorpciós kapacitás számolható az RFG10 aerogél Au(III) megkötésére; $K_L = 2,0$ l/mg egyensúlyi állandó mellett. Az RFG075A és RFG10 aerogélek becsült izoterma paraméterei a 4. táblázatban találhatók. Az aerogélek kimagaslóan nagy szorpciós kapacitás értéket mutatnak az irodalomban felelhető szorbensekkel összehasonlítva, amit a 4.8-os fejezetben részletezünk.

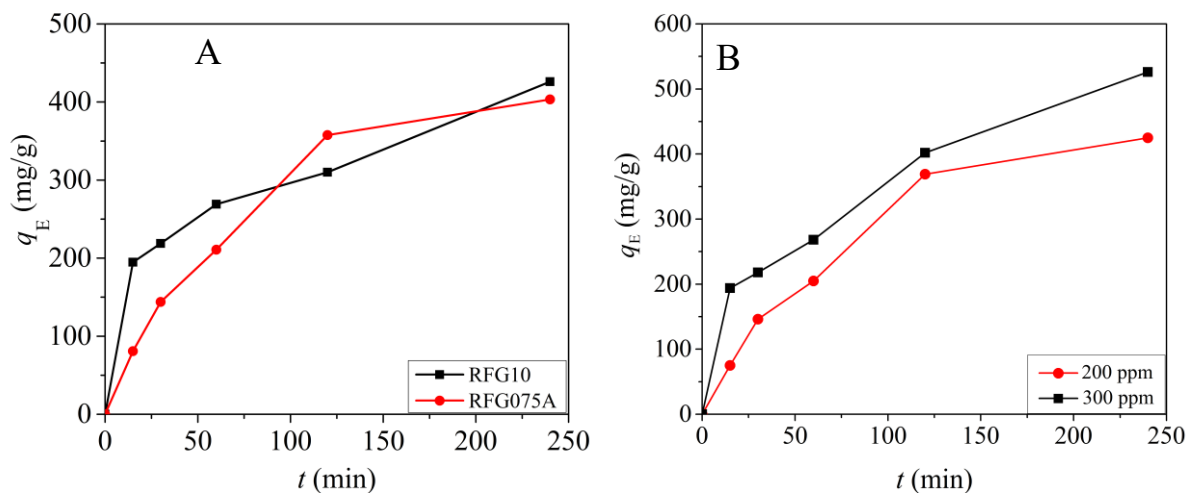
4. Táblázat: A Langmuir-modell alapján becsült izoterma paraméterek.

Langmuir modell		
Aerogél	S (mg/g)	K_L (l/mg)
RFG10	672 ± 14	$2,0 \pm 0,6$
RFG075A	599 ± 12	$1,3 \pm 1,4$

4.5. A szorpciós folyamat időfüggése

A szorpciós folyamat időfüggésének vizsgálatához a kevert reaktoros kísérletek körülményeit alkalmaztuk különböző kontaktidőkkel. Megállapítottuk, hogy a zselatintartalom nem befolyásolja jelentősen a megkötődés időbeli lefolyását (11/A). Általánosságban elmondható, hogy egy kezdeti gyors megkötést követően, egy töréspont figyelhető meg a kinetikai görbén, ezt követően a szorpció lelassul és az általunk alkalmazott maximális kevertetési idő (6 h) alatt is csak részlegesen áll be az egyensúly. Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy két különböző kötőhely áll rendelkezésre, melyek által többféle koordinációs mód lehetséges az Au(III) megkötésére. A kezdeti gyorsabb szakasz köthető annak a típusú kötőhelynek a telítődéséhez, melyből kevesebb áll rendelkezésre. Ezt követően az Au(III) megkötése a további nagy mennyiségben rendelkezésre álló kötőhelyek által egy lassabb folyamat. Általánosságban elmondható, hogy az Au(III) ligandumcsere-reakcióinak inertsége nagyban hozzájárul a szorpciós egyensúly lassú beállításához.⁴²

Vizsgáltuk a kiindulási koncentráció hatását is a folyamat időfüggésére. A 11/B ábra az eltérő kezdeti koncentráción végzett kinetikai vizsgálatok eredményeit mutatja, ami alapján nagy fémion-koncentráció mellett nem mutatkozik szignifikáns különbség az egyensúly beállításához szükséges időt tekintve. Emiatt a 6 óra kontaktidővel felvett izoterma reprezentatív-nak mondható a szorbens praktikus teljesítményének jellemzésére.

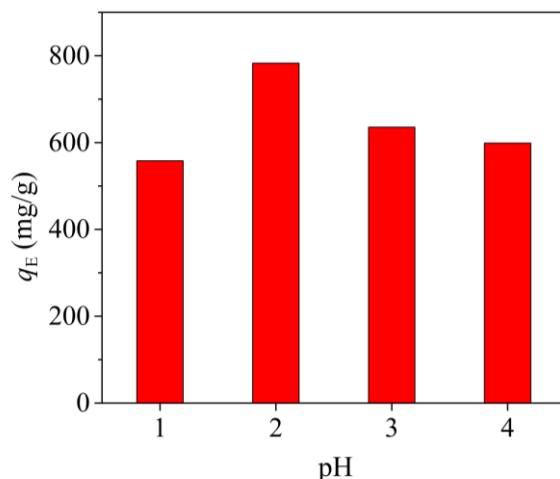


11. Ábra: A: Az Au(III)-ionok RFG075A és RFG10 aerogéleken történő szorpciója az idő függvényében. $c_0\text{Au(III)} = 200 \text{ mg/l}$; $c_{\text{Aerogél}} = 320 \text{ mg/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,0$. B: Az RFG075A aerogél Au(III) megkötése az idő függvényében eltérő koncentráción. $c_0\text{Au(III)} = 200\text{-}300 \text{ mg/l}$, $c_{\text{Aerogél}} = 320 \text{ mg/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,0$.

4.6. A szorpció kapacitást befolyásoló tényezők

4.6.1. A szorpció pH függése

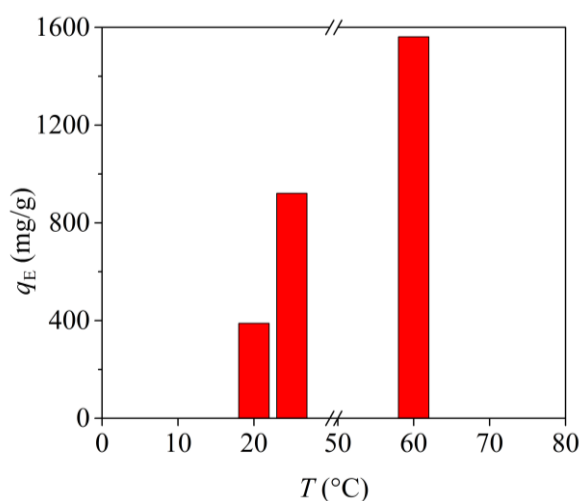
A szorpció jellemzőit $\text{pH} = 1,00 - 4,00$ közötti tartományban vizsgáltuk (12. ábra). 4-nél nagyobb pH-t nem alkalmazhattunk az Au(III)-ionok teljes hidrolízise miatt. Az eredmények alapján a 2-es pH bizonyult a legoptimálisabbnak az Au(III) megkötésre. Nagyobb pH-értékeknél ($\text{pH} > 2$) bekövetkezik az Au(III) hidrolízise, ami miatt kevesebb Au(III) képes megkötődni a szorbensen. Kisebb pH értéken ($\text{pH} < 2$) a szorbens felületén jelen lévő komplexképző funkciós csoportok protonálódása miatt kompetíció lép fel a hidrogénionok és az Au(III) ionok között, ami szintén azt eredményezi, hogy kevesebb Au(III) tud kötődni. Ennek igazolására jövőbeli terveink között szerepel Zéta-potenciál mérések elvégzése a hidratált szorbens felületi töltésének becslésére az alkalmazott körülmények között.



12. Ábra: A közeg pH-jának hatása a szorpció kapacitására az RFG10 aerogél esetében.
 $c_0\text{Au(III)}=400 \text{ mg/l}$, $c_{\text{Aerogél}}=320 \text{ mg/l}$, $t=6 \text{ h}$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.6.2. A szorpció hőmérsékletfüggése

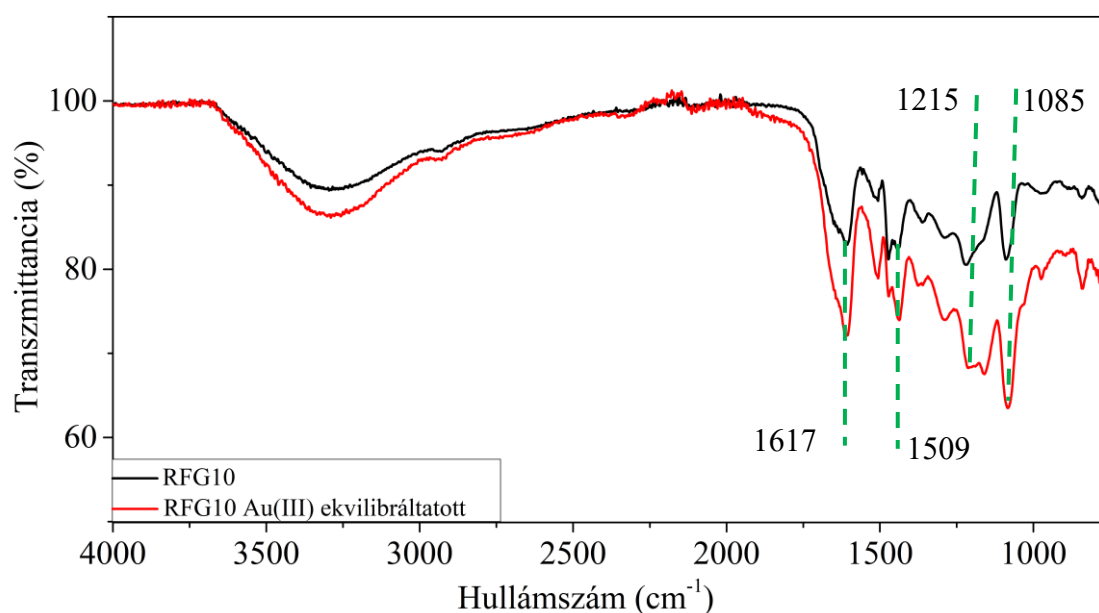
A szorpció hőmérsékletfüggésének vizsgálatára azonos koncentráció-viszonyok és pH mellett $20 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ között vizsgálatunk az Au(III) megkötését (13. ábra). Megállapítottuk, hogy a hőmérséklet növelése szignifikánsan növeli a megkötött fémionok mennyiségét. Ennek magyarázatára két hatást szükséges figyelembe venni, egy termodinamikai és egy kinetikai effektust. Egyrészt a hőmérséklet növelése miatt a kemisorpció során fennálló egyensúly eltolódhat a megkötődés irányába, nagyobb szorpció kapacitást eredményezve. Másrészt a hőmérséklet növelése gyorsíthatja a megkötődés folyamatát, így ugyanannyi kontaktidő alatt, nagyobb mennyiségű fémion kötődik meg. Annak megállapítására, hogy jelen esetben melyik hatás, vagy esetleg a hatások eredője érvényesül további vizsgálatok elvégzését tervezzük.



13. Ábra: Hőmérsékletfüggés vizsgálata az RFG10 aerogél esetében. $c_0\text{Au(III)}=500 \text{ mg/l}$,
 $c_{\text{Aerogél}}=320 \text{ mg/l}$, $t=6 \text{ h}$, $\text{pH}=2,0$.

4.7. A szorpció mechanizmusának vizsgálata

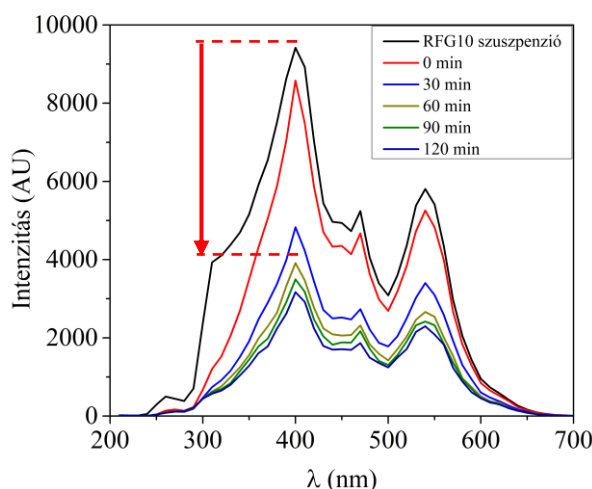
Az Au(III) ionok és az RF-zselatin aerogélek közötti kölcsönhatás jellegére a szorbens FT-IR spektrumának változása utal. A különböző funkciós csoportokhoz tartozó IR jelek változásából, torzulásából következtethetünk arra, hogy mely csoportok játszanak szerepet a fémionok megkötésében. Ehhez az Au(III) oldattal ekvibráltatott, valamint a kezeletlen aerogél spektrumát vetettük össze (14. ábra). Jelentős intenzitás csökkenés figyelhető meg az 1617 cm^{-1} és 1509 cm^{-1} hullámszámnál található Amid I és Amid II csúcsok esetében. Csökkenés mutatkozik az 1215 és 1085 cm^{-1} -en mért intenzitások esetében, melyek a C–O–C kötésekhez tartoznak. Emellett a 3383 cm^{-1} -nél lévő rezorcinhoz köthető –OH csoportokhoz tartozó széles csúcs ellaposodása is megfigyelhető. Ezek a szerkezeti változások a későbbiek-ben ismertetett fluoreszcencia kioltás jelenségével is összefügghetnek. Összességében az IR eredmények alátámasztják azt a feltevésünket, miszerint az Au(III) megkötésében legalább két különböző kötőhely is szerepet játszik: az RF-vázban jelenlévő fenolos és egyéb oxigén-tartalmú csoportok, valamint a biopolimer amid-kötései együttesen biztosítják az aktív helyeket az Au(III) megkötésére.



14. **Ábra:** A kiindulási és az Au(III)-ionokkal ekvibráltatott RFG10 aerogél FT-IR spektruma.

A szorpciós mechanizmus további vizsgálatához spektrofluorimetriás méréseket végeztünk. Felvettük az RFG10 aerogélből készített szuszpenzió spektrumát, majd Au(III)-at adva a szuszpenzióhoz, különböző kontaktidők eltelté után (0-120 min) rögzítettük a minták fluoreszcencia spektrumát (15. ábra). A sok aromás szerkezeti elemet tartalmazó RF-zselatin aerogél fluoreszcenciája jól kifejezett. Ennek intenzitása az Au(III)-al való kölcsönhatás

következtében fokozatosan csökken, azaz a gélen szorbeálódó Au(III)-ionok fluoreszcencia kioltást okoznak.

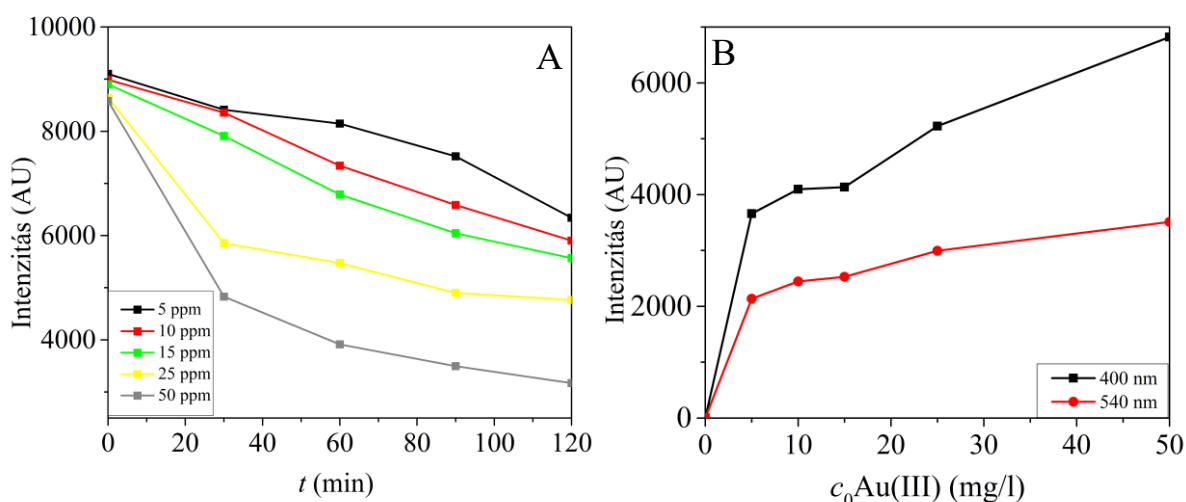


15. Ábra: Az RFG10 aerogél fluoreszcenciájának csökkenés az Au(III)-mal való kölcsönhatás következtében. $c_0\text{Au(III)} = 50 \text{ mg/l}$, $c_{\text{Aerogél}} = 100 \text{ mg/l}$, $t = 0\text{--}120 \text{ min}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,0$.

Az időfüggő kísérleteket elvégeztük különböző kezdeti Au(III)-koncentrációkkal is. A 16/A ábra kiválóan szemlélteti, hogy növekvő Au(III)-koncentráció mellett egyre nagyobb kioltás érhető el. Megfigyelhető, hogy az aerogél fluoreszcenciája már viszonylag kis kiindulási Au(III) koncentráció (50 mg/l) alkalmazásával is szinte teljes mértékben kioltható. Ábrázoltuk az fluoreszcencia-intenzitásváltozás mértékét a kiindulási Au(III)-koncentráció függvényében (16/B ábra). Az intenzitás változása csak egy nagyon kicsi koncentráció-tartományban (kb. 0 – 5 mg/l) arányos az Au(III)-koncentrációval. További kísérletekkel fogjuk igazolni, hogy ez a tartomány valóban alkalmas fluoreszcencia kioltáson alapuló analitikai mérésekre Au(III)-koncentráció meghatározásra.

Az spektrofluorimetriás eredmények összhangban vannak a korábbi, kevert reaktoros kinetikai mérések, valamint az IR mérések során levont következtetéseinkkel. A feltételezett Au(III)-kötőhelyek közül leginkább a fenolos –OH csoportokkal történő kölcsönhatás lehet felelős a fluoreszcencia-kioltásért. Láttuk, hogy ezekkel a csoportokkal a kölcsönhatás már 120 min alatt kialakul, így valószínűleg ezek azok a csoportok, melyek a kevertreaktoros kinetikai mérések során tapasztalt kezdeti gyors megkötődésért is felelősek. Ezeken a kinetikai görbéken a törés helye mutatja, hogy ebből a kötőhelyből kevés van jelen, azaz itt még kicsi a q_E érték. Ugyanezt igazolják a spektrofluorimetriás mérések, ugyanis láthattuk, hogy a fluoreszcenciáért felelős csoportok már viszonylag kis kezdeti Au(III)-koncentrációnál telítődnek.

Emellett előzetes röntgen-fotoelektron spektroszkópiás (XPS) mérések eredményei igazolták, hogy az aerogélen szorbeálódott Au biztosan nem elemi állapotban van jelen.



16. Ábra: A: Intenzitás csökkenés kevertetés során. $c_{\text{Aerogél}}=100$ mg/l, $t=0-120$ min, $T=20$ °C, pH=2,0.
 B: A szorpciós során a spektrumban bekövetkező teljes intenzitásváltozás a koncentráció függvényében. $c_0\text{Au(III)}=50$ mg/l, $c_{\text{Aerogél}}=100$ mg/l, $t=0-120$ min, $T=20$ °C, pH=2,0.

4.8. Összehasonlítás az irodalomban fellelhető szorbensekkel

Összehasonlítottuk az RFG10 és RFG075A szorpciós kapacitását az irodalomban közölt szorbensek kapacitásával (5. táblázat). Igyekeztünk az általunk alkalmazott kísérleti körülményekhez (pH, T , $c_0\text{Au}$) minél hasonlóbb körülményeket fellelni az irodalomban. Az alkalmazott pH tartomány különösen fontos, ugyanis nagyobb pH értéken az Au(III) hidrolízise miatt hamis képet kaphatunk a szorbens teljesítményéről. Az összehasonlítás során vizsgált szorbenseket kiindulási alapanyaguk szerint négy csoportra oszthatjuk: szilika-gélek, polimer alapú szorbensek, bioszorbensek és szén alapú szorbensek. Összességében elmondható, hogy a szakirodalomban közölt szorbensekhez képest az általunk előállított aerogélek jóval nagyobb szorpciós kapacitással rendelkeznek. További előnyük a kifejezetten nagy szelektivitásuk az Au(III) iránt, amit 11 más fémionnal szemben igazoltunk. Az összehasonlított szorbensek legtöbbje ugyanis más fémionokat is köt, vagy pedig nem vizsgálták a szorbens szelektivitását.

5. Táblázat: Az irodalomban fellelhető Au(III) szorbensek.

Szorbens	Szorpció kapacitás (mg / g)	Szorpció körülmények	Hivatkozás
Nanométerű TiO ₂ -dal immobilizált szilika gél	4	pH 1	43
Dowex M 4195 gyanta	8	pH 4	44
Tetraheptil-ammónium bromiddal impregnált poliuretán hab	19	pH 3-4	45
Triokarbohidraziddal modifikált attapulgit	66	pH 3	46
Amberlite XAD-2000	12	1 M HNO ₃	47
Ciszteinnel modifikált szilika gél	151	0,1-0,2 mol/dm ³ HCl	48
RFG10	647	pH 2	Ez a munka
RFG075A	599	pH 2	Ez a munka

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásom során zselatintartalmú rezorcin-formaldehid aerogéleket fejlesztettünk, amelyek kiemelkedő szelektivitással és nagy szorpciós kapacitással képesek Au(III)-ionokat kötni vizes oldatban. A szintetizált aerogélek szerkezeti felépítését és a szorpciós tulajdonságait részletesen vizsgálatuk. A SEM-képek szerint az aerogél szerkezetét 200-400 nm-es gömb alakú részecskék alkotják. Az infravörös spektroszkópia eredményei alapján azonosítottuk a rezorcin-formaldehid alapvázra és a zselatinra jellemző sávokat is, amelyek a szintézis sikerességét igazolják.

Az Au(III)-ionok iránti affinitást kevert reaktoros kísérletekkel igazoltuk, az elemkoncentrációk pontos meghatározását ICP-OES technikával végeztük. Kísérleteink szerint a zselatin-tartalmú aerogélek kiváló szelektivitást mutatnak az Au(III)-ionok iránt 11 másik fémion jelenlétében is, pH=2,0 értéken. A Langmuir-modell segítségével becsült szorpciós kapacitás a legjobban teljesítő aerogél esetében $S = 672 \pm 14$ mg/g-nak adódott. Kinetikai méréseink alapján több kötőhely meglétét feltételezzük, ugyanis egy kezdeti gyors szakaszt követően és viszonylag lassú növekedést figyeltünk meg az megkötött Au(III) mennyiségben. Igazoltuk, hogy a 2-es körüli pH a leginkább optimális az Au(III) megkötésére, és a hőmérséklet növelésével nő a 6 óra alatt megkötött Au(III) mennyisége.

FT-IR méréseket végeztünk a kötési mechanizmus vizsgálatára. A spektrumokban történő változások alapján arra következtetünk, hogy a zselatin aminosav oldalláncainak amid kötése, valamint az RF-váz fenolos –OH csoportjai együttesen játszanak szerepet az Au(III) megkötésében.

Spektrofotometriás mérésekkel bizonyítottuk, hogy a rezorcin-formaldehid alapú aerogélek nagy intenzitással fluoreszkálnak 200nm-es gerjesztés mellett. Igazoltuk, hogy az Au(III)-ionok megkötését követően a kibocsátott fluoreszcencia intenzitás egyre csökken a kontaktidő növekedésével, tehát az Au(III)-ionok megkötődése fluoreszcencia kioltást eredményez. Az eredményeink megmutatták, hogy viszonylag kis Au(III) koncentráció (kb. 50 mg/l) már elegendő a fluoreszcencia teljes kioltásához, amiből arra következtethetünk, hogy a fluoreszcencia-kioltásért felelős kötőhelyekből kevesebb áll rendelkezésre, és azok gyorsan telítődnek. Ez összhangban van a kevertreaktoros kinetikai méréseink eredményeivel.

Összességében a zselatin tartalmú rezorcin-formaldehid aerogélek kiválóan alkalmasak Au(III)-ionok szelektív és nagy kapacitású megkötésére vizes oldatokból, lehetőséget teremtve egy értékes fém visszanyerésére és a termelésbe történő visszaforgatására.

6. SUMMARY

In my research, I developed resorcinol-formaldehyde aerogels containing gelatin in different ratios. The RF-gelatin aerogels show exceptional selectivity and high sorption capacity for the binding of Au(III) from aqueous media. The structural and sorption properties of the aerogels were studied in details. SEM images show that the aerogel structure consists of spherical globules ranging in size from 200 to 400 nm. We identified the characteristic bands of gelatin and resorcinol formaldehyde in their IR spectra of the aerogels, confirming the success of the synthesis.

The high affinity of the sorbent for the binding of Au(III) ions was proved in batch sorption experiments. The elemental composition of the samples was determined with ICP-OES technique. The experiments clearly showed that RF-gelatin aerogels have remarkable selectivity for Au(III) against 11 other metal ions at pH = 2.0. Fitting the data points with the Langmuir isotherm model, we estimated a sorption capacity of $S = 672 \pm 14$ mg/g for the best performance aerogel. Based on our kinetic measurements, the existence of multiple binding sites is assumed. First, the amount of bound Au(III) grows rapidly, but after that the sorption becomes slower. It was proved that pH = 2 is optimal for binding Au(III), and that the amount of bound Au(III) in 6 hours increases with increasing temperature.

We proved with spectrofluorometric measurements, that resorcinol-formaldehyde based aerogels have a strong fluorescence when excited with 200 nm light. We proved that during the binding of Au(III) ions, the fluorescence intensity decreases with increasing contact time, so the binding of Au(III) results in fluorescence quenching. Our results showed that a relatively small concentration of Au(III) (ca. 50 mg/l) is sufficient to completely quench the fluorescence, from which we can conclude that there is a small number of special binding sites responsible for the fluorescence-quenching. This is consistent with the results of our batch-reactor kinetic measurements.

Overall, gelatine-containing resorcinol-formaldehyde aerogels show excellent potential for the selective and high-capacity binding of Au(III) ions from aqueous solutions, enabling the recovery of this valuable metal.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném kifejezni őszinte hálámat mindazoknak, akik hozzájárultak e munka elkészítéséhez. Mindenekelőtt köszönettel tartozom témavezetőimnek, Dr. Herman Petrának és Dr. Kalmár Józsefnek, akik türelemmel, iránymutatással és értékes tanácsokkal jelentősen segítették a kutatás sikeres megvalósítását. Hálás vagyok azért, hogy lehetőséget kaptam arra, hogy tanulhassak szakértelmükből és elhivatottságukból. Hálával tartozok a D524-es laborban dolgozóknak, akik nagyban segítették kutatási munkámat. Köszönetet szeretnék mondani Vecsei Gergőnek a SEM képekért.

Ezúton szeretném kifejezni köszönetemet munkatársaimnak és a kutatócsoport tagjainak is, akik támogattak a projekt során, hasznos megbeszélésekkel, építő kritikával és állandó bátorítással. Külön hálás vagyok a Kémia Intézet technikai és adminisztratív munkatársainak, akik nélkül e munka nem valósulhatott volna meg.

Végezetül szeretnék köszönetet mondani családomnak és barátaimnak, akik végig mellettem álltak, és folyamatos támogatásukkal biztos háttérrel nyújtottak a kutatás során.

Irodalomjegyzék

- (1) Hon, K. K. B.; Li, L.; Hutchings, I. M. Direct writing technology—Advances and developments. *CIRP Annals* **2008**, 57 (2), 601-620. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2008.09.006>.
- (2) Ilankoon, I. M. S. K.; Ghorbani, Y.; Chong, M. N.; Herath, G.; Moyo, T.; Petersen, J. E-waste in the international context – A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery. *Waste Management* **2018**, 82, 258-275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.018>.
- (3) Ding, Y.; Zhang, S.; Liu, B.; Zheng, H.; Chang, C.-c.; Ekberg, C. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. *Resources, Conservation and Recycling* **2019**, 141, 284-298. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.041>.
- (4) Herman, P.; Pércsi, D.; Fodor, T.; Juhász, L.; Dudás, Z.; Horváth, Z. E.; Ryukhtin, V.; Putz, A.-M.; Kalmár, J.; Almásy, L. Selective and high capacity recovery of aqueous Ag(I) by thiol functionalized mesoporous silica sorbent. *Journal of Molecular Liquids* **2023**, 387, 122598. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122598>.
- (5) Herman, P.; Moldován, K.; Paul, G.; Marchese, L.; Balogh, Z.; Len, A.; Dudás, Z.; Fábíán, I.; Kalmár, J. Selective and reversible surface complexation of aqueous palladium(II) by polycarboxylate (pyromellitic acid) functionalized hybrid aerogel sorbent. *Applied Surface Science* **2023**, 613, 156026. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156026>.
- (6) Sahajwalla, V.; Gaikwad, V. The present and future of e-waste plastics recycling. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2018**, 13, 102-107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.06.006>.
- (7) Nithya, R.; Sivasankari, C.; Thirunavukkarasu, A. Electronic waste generation, regulation and metal recovery: a review. *Environmental Chemistry Letters* **2021**, 19 (2), 1347-1368. DOI: 10.1007/s10311-020-01111-9.
- (8) Robinson, B. H. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. *Science of The Total Environment* **2009**, 408 (2), 183-191. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.044>.
- (9) Grant, K.; Goldizen, F. C.; Sly, P. D.; Brune, M. N.; Neira, M.; van den Berg, M.; Norman, R. E. Health consequences of exposure to e-waste: a systematic review. *Lancet Glob Health* **2013**, 1 (6), e350-361. DOI: 10.1016/S2214-109X(13)70101-3 From NLM Medline.
- (10) Hong, J.; Shi, W.; Wang, Y.; Chen, W.; Li, X. Life cycle assessment of electronic waste treatment. *Waste Manag* **2015**, 38, 357-365. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.12.022 From NLM Medline.
- (11) Chakraborty, S. C.; Qamruzzaman, M.; Zaman, M. W. U.; Alam, M. M.; Hossain, M. D.; Pramanik, B. K.; Nguyen, L. N.; Nghiem, L. D.; Ahmed, M. F.; Zhou, J. L.; et al. Metals in e-waste: Occurrence, fate, impacts and remediation technologies. *Process Safety and Environmental Protection* **2022**, 162, 230-252. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.04.011>.
- (12) Goodman, P. Current and future uses of gold in electronics. *Gold Bulletin* **2002**, 35 (1), 21-26. DOI: 10.1007/BF03214833.
- (13) Jeon, S.; Ito, M.; Tabein, C. B.; Pongsumrankul, R.; Kitajima, N.; Park, I.; Hiroyoshi, N. Gold recovery from shredder light fraction of E-waste recycling plant by flotation-ammonium thiosulfate leaching. *Waste Management* **2018**, 77, 195-202. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.039>.
- (14) Zhang, Y.; Cui, M.; Wang, J.; Liu, X.; Lyu, X. A review of gold extraction using alternatives to cyanide: Focus on current status and future prospects of the novel eco-friendly synthetic gold lixiviants. *Minerals Engineering* **2022**, 176, 107336. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107336>.

- (15) Hagelüken, C.; Corti, C. W. Recycling of gold from electronics: Cost-effective use through ‘Design for Recycling’. *Gold Bulletin* **2010**, 43 (3), 209-220. DOI: 10.1007/BF03214988.
- (16) Udayakumar, S.; Razak, M. I. B. A.; Ismail, S. Recovering valuable metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCB): A short review. *Materials Today: Proceedings* **2022**, 66, 3062-3070. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.364>.
- (17) Bui, T. H.; Lee, W.; Jeon, S.-B.; Kim, K.-W.; Lee, Y. Enhanced Gold(III) adsorption using glutaraldehyde-crosslinked chitosan beads: Effect of crosslinking degree on adsorption selectivity, capacity, and mechanism. *Separation and Purification Technology* **2020**, 248, 116989. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116989>.
- (18) Akcil, A.; Erust, C.; Gahan, C. S.; Ozgun, M.; Sahin, M.; Tuncuk, A. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review. *Waste Management* **2015**, 45, 258-271. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>.
- (19) Birloaga, I.; De Michelis, I.; Ferella, F.; Buzatu, M.; Vegliò, F. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Management* **2013**, 33 (4), 935-941. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.003>.
- (20) Syed, S. Recovery of gold from secondary sources—A review. *Hydrometallurgy* **2012**, 115-116, 30-51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.012>.
- (21) Mishra, G.; Jha, R.; Rao, M. D.; Meshram, A.; Singh, K. K. Recovery of silver from waste printed circuit boards (WPCBs) through hydrometallurgical route: A review. *Environmental Challenges* **2021**, 4, 100073. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100073>.
- (22) Rao, M. D.; Singh, K. K.; Morrison, C. A.; Love, J. B. Challenges and opportunities in the recovery of gold from electronic waste. *RSC Adv* **2020**, 10 (8), 4300-4309. DOI: 10.1039/c9ra07607g From NLM PubMed-not-MEDLINE.
- (23) Elboughdiri, N. The use of natural zeolite to remove heavy metals Cu (II), Pb (II) and Cd (II), from industrial wastewater. *Cogent Engineering* **2020**, 7 (1), 1782623. DOI: 10.1080/23311916.2020.1782623.
- (24) Hassan, M. F.; Sabri, M. A.; Fazal, H.; Hafeez, A.; Shezad, N.; Hussain, M. Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications—A comparative review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2020**, 145, 104715. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104715>.
- (25) Kong, Y.; Zhong, Y.; Shen, X.; Cui, S.; Fan, M. Effect of silica sources on nanostructures of resorcinol–formaldehyde/silica and carbon/silicon carbide composite aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 197, 77-82. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.05.032.
- (26) Arrascue, M. L.; Garcia, H. M.; Horna, O.; Guibal, E. Gold sorption on chitosan derivatives. *Hydrometallurgy* **2003**, 71 (1-2), 191-200. DOI: 10.1016/s0304-386x(03)00156-7.
- (27) Fricke, J.; Tillotson, T. Aerogels: production, characterization, and applications. *Thin Solid Films* **1997**, 297 (1), 212-223. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09441-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09441-2).
- (28) Jirglová, H.; Pérez-Cadenas, A. F.; Maldonado-Hódar, F. J. Synthesis and Properties of Phloroglucinol–Phenol–Formaldehyde Carbon Aerogels and Xerogels. *Langmuir* **2009**, 25 (4), 2461-2466. DOI: 10.1021/la803200b.
- (29) Akhter, F.; Ahmed, S.; Ahmed, J.; Ahsan, M. J.; Arain, H. J.; Lakhmir, M. A. Evaluating Pb (II) adsorption performance by amine-modified resorcinol formaldehyde aerogel and organically modified silica aerogel: comparative study of adsorption, synthesis,

- characterization, and isotherms. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2023**. DOI: 10.1007/s13399-023-04845-y.
- (30) Herman, P.; Fábíán, I.; Kalmár, J. Mesoporous Silica–Gelatin Aerogels for the Selective Adsorption of Aqueous Hg(II). *ACS Applied Nano Materials* **2020**, 3 (1), 195-206. DOI: 10.1021/acsanm.9b01903.
- (31) Soleimani Dorcheh, A.; Abbasi, M. H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology* **2008**, 199 (1), 10-26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060>.
- (32) Schwan, M.; Tannert, R.; Ratke, L. New soft and spongy resorcinol–formaldehyde aerogels. *The Journal of Supercritical Fluids* **2016**, 107, 201-208. DOI: 10.1016/j.supflu.2015.09.010.
- (33) Liang, C. Resorcinol-formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, (271), 167-170.
- (34) Behzadi, A.; Hashemi Motlagh, G.; Rezvani Ghomi, E.; Esmaeely Neisiany, R.; Jafari, I.; Chinnappan, A.; Khosravi, F.; Ramakrishna, S. Synthesis and characterization of modified resorcinol formaldehyde aerogel as a novel absorbent to remove oxytetracycline and chlortetracycline antibiotics from wastewater. *Polymer Bulletin* **2022**, 79. DOI: 10.1007/s00289-021-03812-9.
- (35) D. Alonso-Buenaposada, I.; Rey-Raap, N.; Calvo, E.; Menéndez, J. A.; Arenillas, A. Acid-based resorcinol-formaldehyde xerogels synthesized by microwave heating. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2017**, 84. DOI: 10.1007/s10971-017-4475-z.
- (36) Taguchi, S.; Nakatani, T.; Saeki, H.; Tayakout-Fayolle, M.; Itoh, K.; Yamamoto, T. Characterization of resorcinol–formaldehyde hydrogel as adsorbent for cesium ion. *Adsorption* **2021**, 27 (1), 81-90. DOI: 10.1007/s10450-020-00271-y.
- (37) Gómez-Guillén, M. C.; Turnay, J.; Fernández-Díaz, M. D.; Ulmo, N.; Lizarbe, M. A.; Montero, P. Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: a comparative study. *Food Hydrocolloids* **2002**, 16 (1), 25-34. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(01\)00035-2](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(01)00035-2).
- (38) Sun, Y.; Lu, Y.; Bian, M.; Yang, Z.; Ma, X.; Liu, W. Pt(II) and Au(III) complexes containing Schiff-base ligands: A promising source for antitumor treatment. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2021**, 211, 113098. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.113098>.
- (39) Szczurek, A.; Amaral-Labat, G.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Masson, E.; Celzard, A. Porosity of resorcinol-formaldehyde organic and carbon aerogels exchanged and dried with supercritical organic solvents. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, 129 (3), 1221-1232. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.06.021.
- (40) Juhász, L.; Moldován, K.; Gurikov, P.; Liebner, F.; Fábíán, I.; Kalmár, J.; Cserhádi, C. False Morphology of Aerogels Caused by Gold Coating for SEM Imaging. In *Polymers*, 2021; Vol. 13.
- (41) Nandiyanto, A. B. D.; Ragadhita, R.; Fiandini, M. Interpretation of Fourier Transform Infrared Spectra (FTIR): A Practical Approach in the Polymer/Plastic Thermal Decomposition. *Indonesian Journal of Science and Technology* **2022**, 8 (1), 113-126. DOI: 10.17509/ijost.v8i1.53297.
- (42) Glass, G. E.; Tobias, R. S. Kinetics of the ligand exchange between organo-gold(III), -gallium(III), -thallium(III), and -tin(IV) acetylacetonates and free acetylacetone. *Journal of Organometallic Chemistry* **1968**, 15 (2), 481-490. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)91326-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)91326-3).
- (43) Liu, R.; Liang, P. Determination of gold by nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel packed microcolumn and flame atomic absorption spectrometry in geological and

water samples. *Analytica Chimica Acta* **2007**, 604 (2), 114-118. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.10.008>.

(44) Tuzen, M.; Saygi, K. O.; Soylak, M. Novel solid phase extraction procedure for gold(III) on Dowex M 4195 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 156 (1), 591-595. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.062>.

(45) El-Shahawi, M. S.; Bashammakh, A. S.; Al-Sibaai, A. A.; Orief, M. I.; Al-Shareef, F. M. Solid phase preconcentration and determination of trace concentrations of total gold (I) and/or (III) in sea and wastewater by ion pairing impregnated polyurethane foam packed column prior flame atomic absorption spectrometry. *International Journal of Mineral Processing* **2011**, 100 (3), 110-115. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.05.004>.

(46) Zhang, L.; Li, Z.; Hu, Z.; Chang, X. Solid phase extraction of gold(III) on attapulgite modified with tricarbohydrazide prior to its determination in environmental samples by ICP-OES. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2011**, 79 (5), 1234-1239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.04.048>.

(47) Senturk, H. B.; Gundogdu, A.; Bulut, V. N.; Duran, C.; Soylak, M.; Elci, L.; Tufekci, M. Separation and enrichment of gold(III) from environmental samples prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 149 (2), 317-323. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.083>.

(48) Mladenova, E.; Dakova, I.; Karadjova, I.; Karadjov, M. Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples. *Microchemical Journal* **2012**, 101, 59-64. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.10.007>.