



# **SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**

**Természettudományi és Informatikai Kar**

**Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék**

## **OTDK DOLGOZAT**

**Frakcionált agyagásványrészecskékkel  
felületmódosított szűrőrétegek alkalmazása sók és  
szerves szennyezők membránszeparációja céljából**

**KÉSZÍTETTE:**

**Bimbó Levente Péter**

**I.évfolyam, Vegyész MSc szak**

**TÉMAVEZETŐ:**

**Dr. Szabó Tamás egyetemi adjunktus**

**Dr. Varga Viktória tudományos munkatárs**

**Szeged**

**2024**

## Tartalomjegyzék

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tartalmi összefoglaló .....                                                   | 5  |
| 1. Bevezetés .....                                                            | 6  |
| 2. Irodalmi áttekintés.....                                                   | 7  |
| 2.1. Részecskeméret elemzési módszerek .....                                  | 7  |
| 2.1.1. Mikroszkópia.....                                                      | 8  |
| 2.1.2. Szitálás.....                                                          | 8  |
| 2.1.3. Elektromos vezetés.....                                                | 9  |
| 2.1.4. Fényszórás .....                                                       | 9  |
| 2.2. Kolloid és durva szemcseméretű részecskék frakcionálása ülepítéssel..... | 9  |
| 2.2.1. Ülepítés áramló közegben .....                                         | 10 |
| 2.2.2. Ülepítés nyugvó közegben .....                                         | 10 |
| 2.2.3. Centrifugális eljárások.....                                           | 10 |
| 2.2.4. Az ülepítési eljárások hibaforrásai .....                              | 10 |
| 2.3. Agyagásványok .....                                                      | 11 |
| 2.3.1. Nátrium-montmorillonit .....                                           | 12 |
| 2.3.2. Felhasználásuk.....                                                    | 12 |
| 2.3.3. Környezeti kármentesítés .....                                         | 12 |
| 2.4. Polielektrolitok .....                                                   | 12 |
| 2.4.1. Poli(diallil-dimetil-ammonium-klorid) .....                            | 13 |
| 2.5. Akriflavin-klorid .....                                                  | 13 |
| 2.6. Layer-by-layer technika.....                                             | 13 |
| 2.6.1. Az LbL módszer leírása.....                                            | 13 |
| 2.6.2. A vékonyrétegek előállításának lehetőségei .....                       | 15 |
| 2.6.2.1. Centrifugális eljárás.....                                           | 15 |
| 2.6.2.2. Permetezéssel.....                                                   | 15 |

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| 2.6.2.3. Elektromágneses eljárás .....                              | 15 |
| 2.6.2.4. Fluidikai eljárás .....                                    | 15 |
| 2.7. Paracetamol .....                                              | 16 |
| 2.7.1. Paracetamol előfordulása a környezetben és hatásai.....      | 16 |
| 2.7.2. <i>Eltávolításának módszerei</i> .....                       | 16 |
| 2.7.2.1. Biológiai folyamatok.....                                  | 16 |
| 2.7.2.2. Növényi tisztítás .....                                    | 17 |
| 2.7.2.3. Oxidációs eljárások .....                                  | 17 |
| 2.7.2.4. Adszorpciós folyamatok.....                                | 17 |
| 2.7.2.5. Membránszűrési eljárások.....                              | 18 |
| 2.8. Nanoszűrés .....                                               | 18 |
| 2.8.1. Felhasználás.....                                            | 18 |
| 2.8.1.1. Gyógyszeripar .....                                        | 18 |
| 2.8.1.2. Vízkezelés .....                                           | 19 |
| 2.8.1.3. Élelmiszeripar.....                                        | 19 |
| 3. Célkitűzés.....                                                  | 20 |
| 4. Kísérleti rész .....                                             | 21 |
| 4.1. Felhasznált anyagok .....                                      | 21 |
| 4.2. Kezdeti szuszpenzió tömegkoncentrációjának meghatározása ..... | 21 |
| 4.3. Szuszpenzió méretek szerinti frakcionálása és tisztítása.....  | 21 |
| 4.4. Frakciók átlagméretének meghatározása.....                     | 22 |
| 4.5. Frakciók tömegkoncentrációjának meghatározása.....             | 22 |
| 4.6. Layer-by-layer oldatok elkészítése.....                        | 22 |
| 4.7. Membrán módosítás .....                                        | 23 |
| 4.8. Szűrőberendezés .....                                          | 23 |
| 4.9. Mérési módszerek.....                                          | 24 |

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.9.1 UV-látható spektrofotometria .....                                  | 24 |
| 4.9.2. Konduktometria.....                                                | 25 |
| 4.10. Szerkezetvizsgálati módszerek.....                                  | 25 |
| 4.10.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia.....                          | 25 |
| 4.10.2. Atomerő-mikroszkópia .....                                        | 26 |
| 5. Az eredmények bemutatása és értékelése .....                           | 27 |
| 5.1. Kezdeti ülepitési koncentráció meghatározás .....                    | 27 |
| 5.2. Agyagásvány szuszpenzió frakcionálása .....                          | 29 |
| 5.3. Frakcionált szuszpenziók átlag részecskeméret-meghatározása .....    | 33 |
| 5.3. Transzmissziós elektronmikroszkópia eredménye .....                  | 33 |
| 5.4. Frakcionált szuszpenziók tömegkoncentrációinak meghatározása .....   | 35 |
| 5.5. Felületmódosított membránok szűrési hatékonyságának vizsgálata ..... | 35 |
| 5.7. Atomerő-mikroszkópia eredménye .....                                 | 39 |
| 5.8. Páros rétegek felépítése kvarclapra .....                            | 39 |
| 6. Összefoglalás .....                                                    | 42 |
| Irodalomjegyzék.....                                                      | 44 |
| Köszönetnyilvánítás .....                                                 | 49 |
| Nyilatkozat.....                                                          | 50 |

## Tartalmi összefoglaló

A OTDK dolgozatomban első részében a bentonit tisztításával és fő ásványi komponense, a montmorillonit agyagásvány méret szerinti frakcionálását mutatom be. Sztatikus, többlépcsős szedimentációs módszerrel három eltérő mérettartományú szemcsefrakció vizes szuszpenzióját különítettem el. A szuszpenzió összetételét szárazanyagtartalom-meghatározással, a részecskék méret- és alakviszonyait dinamikus fényszórásméréssel, ill. elektronmikroszkóp segítségével jellemeztem. Munkám második felében nanoszűrésre alkalmas kereskedelmi forgalomban kapható (Dow Filmtec) NF270-es membrán felületmódosításával foglalkoztam azzal a céllal, hogy szűrési hatékonyságát megnöveljem.

A membránok felületére layer-by-layer módszerrel polikation/agyagásvány párosrétegeket építettem fel eltérő rétegszámmal. A multirétegek felépülését kvarclemezen UV-spektrofotometriásan követtük. Azt tapasztaltuk, hogy a kialakuló kompozit vékonyréteg optikai vastagsága, ill. abszorbanciája egy telítési jellegű függvény szerint változik a depozíciós ciklusok számával. Mivel az átlátszatlan polimerhordozón a film felépülését nem tudtuk követni, atomerő-mikroszkóppal vizsgáltuk meg a módosítás nélküli membrán, valamint a négy darab párosréteggel módosított membrán felületi topográfiáját, és kimutattuk a lemezes szerkezetű részecskék jelenlétét a polimer szűrőréteg felszínén.

A módosított membránokkal 0,2 mM-os acetaminofen oldatot, 20 mM-os nátrium- ill. kalcium-klorid oldatot szűrtem majd akriflavint, meghatároztam a szűrlet fluxusát és UV-spektrofotométer, valamint konduktométer használatával a membrán visszatartását állapítottam meg. Akriflavin esetében a pH állandó értéken tartásával végeztem a méréseket. A meghatározást biofilm-képződés és a rétegek esetleges lemosódása zavarta, ezért további vizsgálatokat végeztünk és megállapítottuk, hogy az eredményeink szórásának egyik oka a szűrőberendezés algásodása volt.

**Kulcsszavak:** agyagásvány, kationos polimer, ülepitéses frakcionálás, layer-by-layer módszer, nanoszűrés

## 1. Bevezetés

A szennyvíztisztítás napjainkban egyre nagyobb jelentőséggel bír. Az egyre növekvő gyógyszer és műanyag felhasználás miatt növekvő fontossággal rendelkezik a szervezetre káros szennyezőanyagok eltávolítása. Sok gyógyszer molekula nem, vagy csak kis mértékben bomlik le és a természetben felhalmozódnak, melyet már több kutatás is bizonyított.

A membránszűrési eljárások napjainkban igen nagy jelentőséggel bírnak, alacsony költségű és környezetbarát technológia. Az eljáráshoz más vegyszerek hozzáadása nem szükséges. emiatt használják a gyógyszeriparban, élelmiszeriparban, valamint a szennyvíztisztításban.

Az agyagásványok széleskörben előfordulnak a természetben. Felhasználják a kohászatban, mezőgazdaságban, különböző kozmetikumokban, valamint a környezetvédelemben. Jó adszorpciós képességgel rendelkeznek, így képesek megkötni a szerves molekulákat, valamint felületi töltése miatt a nehézfém-ionokat is. Az iparban a porok méret szerinti elválasztása fontos a felhasználásuk szempontjából. A szilárd részecskék méret szerinti elválasztására többféle eljárás is létezik. A OTDK dolgozati munkám során a nyugvó közeges ülepitési eljárást alkalmaztam.

OTDK dolgozati munkám során a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszéken a Kolloid Rétegek Laborban hasonló munkák folynak, így ebben a környezeti kémiai témában készítettem el a dolgozatomat. A kutatásomat előző hallgatók (Gyenes Péter és Sütő Máté) munkájára alapoztam. Előbbi hallgató polikation segítségével leválasztott grafén-oxid multiréteges filmeket állított elő nanoszűrő membránon, utóbbi hallgatótársam pedig csupasz membrán nanoszűrési tulajdonságát jellemezte acetaminofen tesztmolekulával. Ezekre a kutatásokra alapozva kívántam megvizsgálni azt, hogy a grafén-oxid részecskéket montmorillonitra cserélve, hogyan változik a membránok szerkezete és szűrési tulajdonságai.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Részecskeméret elemzési módszerek

Inkoherens rendszerekben a részecskeméret és a méreteloszlás meghatározásával a diszperzoid-analitika foglalkozik. A részecskeméret szabályos testek esetén egy jellemző mérettel, szabálytalan alak esetén az ekvivalens sugárral adható meg.

A diszperzoid-analízis témakörébe tartoznak a durva diszperz rendszerek részecskeméretének meghatározásától kezdve, a közepes és nagy diszperzitású anyagok szemcseanalízisének módszerein át, az amikroszkopikus részecskék meghatározásai is. Több gyakorlati alkalmazásban is fontos például a levegő szilárd részecskéinek méret meghatározásában, vagy az orvostudományban a vérelemek diagnosztikájában. Ezeken kívül fontos a gyógyszer-, és építőiparban a szemcseméret fontos a felhasználás szempontjából. A frakcionálás nélküli eljárások méretelválasztási határait az 1. táblázat tartalmazza, míg a 2. táblázat a frakcionálási eljárásokat [1].

| Részecskeméret meghatározási módszerek                          | Átlagos részecskeátmérő (μm) |
|-----------------------------------------------------------------|------------------------------|
| <b>Frakcionálás nélkül</b>                                      |                              |
| Mikroszkópos módszerek                                          |                              |
| • Fénymikroszkóp                                                | 1-100                        |
| • Elektronmikroszkóp                                            | 0,001-100                    |
| Ülepítő módszerek                                               |                              |
| • Pipettás mintavétel                                           | 1-100                        |
| • Sűrűségmérés                                                  | 5-100                        |
| • Ülepítőmérleg                                                 | 2-150                        |
| • Elektromágneses hullám letapogatása<br>(fény, lézer, röntgen) | 1-100                        |
| Áramló részecske számlálása                                     |                              |
| • Optikai intenzitás változás                                   | 1-100                        |
| • Vezetőképesség változás                                       | 1,5-50                       |
| Elektromágneses hullámszórás                                    |                              |
| • Sztatikus fényszórás                                          | 0,0001-10                    |
| • Dinamikus fényszórás                                          | 0,001-5                      |

1. táblázat: Frakcionálási módszerek nélkül meghatározható átlagos részecskeméretetek különböző mérési technikákkal [1]

| Részecskeméret meghatározási módszerek | Átlagos részecskeátmérő (μm) |
|----------------------------------------|------------------------------|
| <b>Frakcionálással</b>                 |                              |
| Szitálás                               | 5-2000                       |
| Ülepítő módszerek                      |                              |
| • Áramló közegben                      | 1-500                        |
| • Nyugvó közegben                      | 1-100                        |
| Centrifugálás                          |                              |
| • Laboratóriumi centrifuga             | 5-0,2                        |
| • Szupercentrifuga                     | 1-0,1                        |
| • Ultracentrifuga                      | <0,1                         |

2. táblázat: Különböző frakcionálási módszerekkel meghatározható átlagos részecskeméretetek [1]

### 2.1.1. Mikroszkópia

A mikroszkóppal végzett részecskeméret-meghatározásoknál híg szuszpenziókat kell használnunk. A részecskék méretét egy előre kalibrált mikrométerskálával végezzük, úgy, hogy közvetlenül hozzá mérjük őket. Napjainkban automatikus képanalizáló műszerek és szoftverek végzik a minél kisebb szubjektív hiba érdekében [2].

### 2.1.2. Szitálás

A szilárd anyagok részecskeméretét meghatározhatjuk szitálással. Ennél az eljárásnál a polidiszperz örleményt vagy a durva szemcséket tartalmazó szuszpenziót egyre kisebb lyukbőségű sziták sorozatán vezetjük át. Az egymást követő sziták lyukbőség méretei egy meghatározott trend szerint csökkennek. A szitákat több paraméterrel jellemezhetjük. A DIN szitaszám azt adja meg, hogy mekkora 1 cm<sup>2</sup>-en lévő csomószám négyzetgyöke. A mesh szám azt adja meg, hogy egy lyuk közepétől számítva hány lyuk helyezkedik el 1 inch (25,4 mm) hosszán. Létezik még egy szabvány az ASTM, amely az egymással szomszédos sziták nyílásméreteinek arányát adja meg [3].

### 2.1.3. Elektromos vezetés

A részecskék elektromos vezetését kihasználva meghatározhatjuk a méreteloszlásukat. Ezt úgy lehet kivitelezni, hogy egy elektromosan vezető oldatban szuszpendáljuk a részecskéinket, majd a térfogattal arányos ellenállás változás, valamint feszültség jel alapján vagyunk képesek meghatározni. A szuszpenziót két elektróda között vezetjük át a Coulter-elv alapján az elektródok közt elhaladó részecske a saját térfogatára jellemző impulzus változást hoz létre [1]. Az impulzus változás a részecske által eltolt ionokból származik [4].

### 2.1.4. Fényszórás

A fényszóráson alapuló módszerekkel a párhuzamos sugárnyalábból oldalirányba szórt fény intenzitásából lehet részecskeméretet megállapítani. Az intenzitás különböző hullámhosszon és a beeső fénysugárral különböző szöget bezáró irányokból mérjük.

A leggyakrabban használt módszer a dinamikus fényszórás. Ez a módszer a szórt fényintenzitás flokkulációjának időfüggését analizálja. A flokkulációt a mintában jelenlévő részecskék mozgása okozza. A detektorba jutott jelből egy digitális korrelátor egy függvényt számol, melynek analizálásával megadja a vizsgált rendszer részecskeméretet, valamint a méreteloszlást [5].

A részecskék hidrodinamikai sugarát az Einstein-Stokes-egyenletből alapján adjuk meg, mely a következő

$$D_{\tau} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (1)$$

ahol  $D_{\tau}$  a diffúziós együttható,  $k_B$  a Boltzmann-együttható,  $T$  az abszolút hőmérséklet,  $\eta$  a közeg viszkozitása és  $R_h$  a hidrodinamikai sugár. Széles körben használják fel a biomolekuláris készítmények aggregációjának vizsgálatához, makromolekulák molekulatömeg-, méret- és alak meghatározásához [6].

## 2.2. Kolloid és durva szemcseméretű részecskék frakcionálása ülepitéses eljárásokkal

Az ülepités heterogén rendszerek szétválasztására használjuk a komponensek eltérő sűrűségét kihasználva. A szuszpenzióban található szilárd részecskék a gravitáció hatására az ülepitésre szolgáló edény vagy tartály aljára süllyednek, így lehetővé téve eltávolításukat vagy a felülúszó folyadék eltávolítását. Ennek többféle módja is van. Ideális esetben a szükséges ülepedési időt a Stokes-törvény érvényesülése esetén pontosan meg tudjuk megállapítani. Ezzel

kiszámolhatjuk, hogy az adott átmérőjű részecskék mekkora sebességgel ülepednek és ebből az ülepitéshez szükséges időt is meg tudjuk állapítani [1].

$$v = \frac{2(\rho_{sz} - \rho_f)gr^2}{9\eta} \quad (2)$$

ahol  $\rho_{sz}$  a szilárd részecskék sűrűsége,  $\rho_f$  a folyadékfázis sűrűsége,  $g$  a gravitációs gyorsulás,  $r$  a részecske sugár, valamint a  $\eta$  a folyadék közeg viszkozitása.

### 2.2.1. Ülepítés áramló közegben

Ennél az eljárásnál a szuszpenzió függőlegesen felfelé történő áramoltatásával választjuk el a részecskéket. A kisebb ülepedési sebességű részecskéket a folyadékarám kimossa, míg azokat, melyeknek az ülepedési sebessége nagyobb a folyadékarám sebességénél kiülepednek [7].

### 2.2.2. Ülepítés nyugvó közegben

A nyugvó közegben történő ülepitést egy henger alakú ülepitő edényben végezzük. Ennél az eljárásnál ügyelnünk kell arra, hogy az edényt ne érje rázkódás, mert így az eddig ki ülepedett szilárd anyagunk felkavarodik. Miután a rendszer kiülepedett a felülúszót eltávolítjuk. Ezek után újra diszpergáljuk majd újra ülepitjük [1].

### 2.2.3. Centrifugális eljárások

Ezen ülepitési módszereknél a szuszpenziókat nagysebességgel forgatjuk egy tengely mentén, emiatt módosul a Stokes-törvény is. A gravitációs gyorsulást felváltja a centrifugális gyorsulás. A frakcionálni kívánt részecskék méretéhez különböző centrifugákat szükséges alkalmazunk. Minél nagyobb centrifugális gyorsulást alkalmazunk, annál kisebb méretű részecskéket vagyunk képesek ki ülepitni. Az eljárás során, miután a kritikus sugárnál nagyobb részecskék az üledékbe kerültek, a felülúszót dekantálással eltávolítjuk, majd a folyamatot addig ismételjük, míg tiszta nem lesz [8], [9].

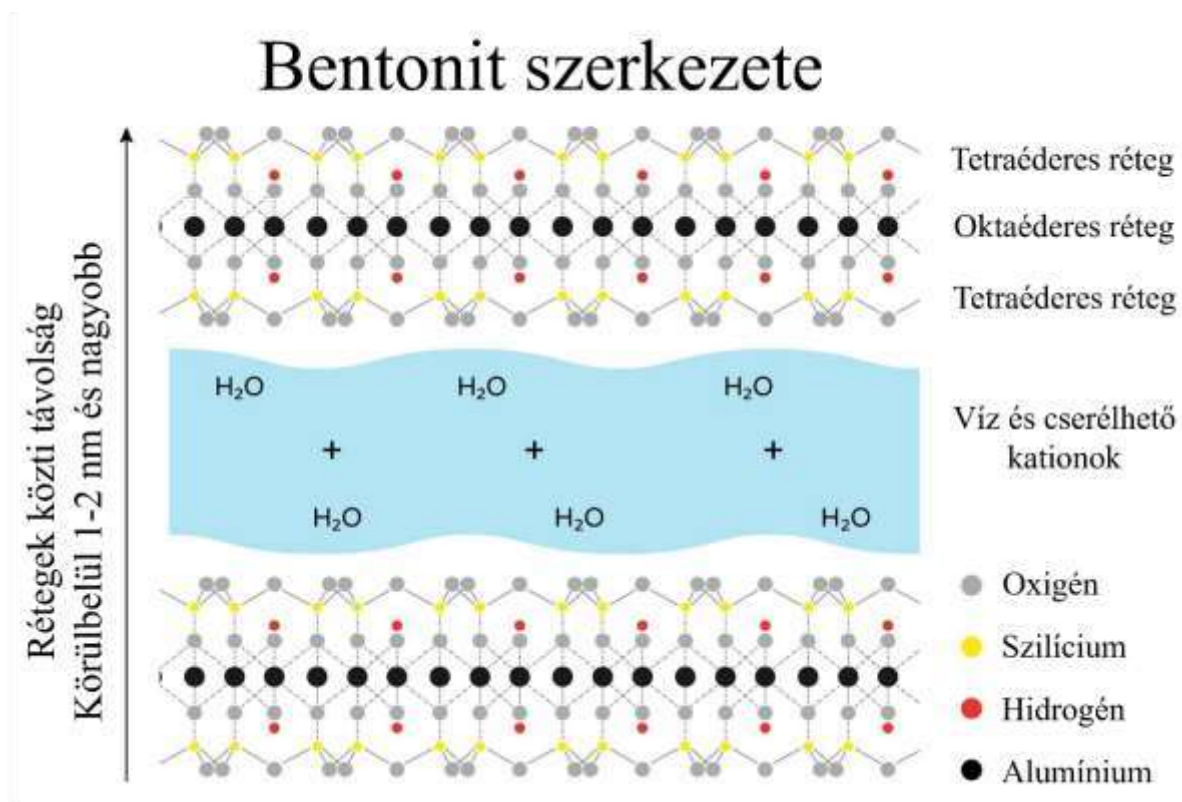
### 2.2.4. Az ülepitési eljárások hibaforrásai

Az ülepitéses eljárások akkor értékelhetők, ha nem lép fel koaguláció. Ezt onnan ismerhetjük fel, hogy a rendszer nem monodiszperz és egy éles határral ülepedik, vagy kis idő elteltével aggregálódás és pelyhesedés tapasztalható. Minél töményebb a szuszpenzió, annál nagyobb lesz ennek az esélye. Kiküszöbölésére hozzáadhatunk a rendszerhez stabilizátorokat,

melyekkel az elektronikai potenciált növeljük, vagy pedig nedvesítőszer és másik diszperzió közeget szükséges alkalmaznunk [1].

### 2.3. Agyagásványok

Az agyagásványok a filoszilikátok családjába tartoznak. A filoszilikátok az ásványok fontos csoportját alkotják, ide tartoznak a csillámok, kloritok és a talkum. Az agyagásványok a kémiai mállás elsődleges termékei, valamint az üledékes kőzetek egyik legfontosabb alkotórészei [10]. Szerkezetüket nézve szilícium tetraéderek alkotják, melyeknek sarkaiban oxigén atomok helyezkednek el. A szilícium-ionokat az alumínium- és magnézium- ionok helyettesíthetik [11]. Általában kör vagy lemez alakúak. A részecskék között elektrosztatikus és van der Waals kölcsönhatások léphetnek fel egy bizonyos koncentráció felett. Az agyagásványok felülete negatív töltésű. Főként mechanikai kölcsönhatások lépnek fel a részecskék közt. 0,5 nm-es távolságban a felületi töltésük miatt taszító kölcsönhatások lépnek fel szuszpenziókban [12].



1. ábra: A bentonit szerkezeti felépítésének ábrája [13]

### 2.3.1. Nátrium-montmorillonit

A dolgozatomban bentonitot, amely a duzzadó agyagásványok (szmektitok) egyik képvisője, használtam fel a kísérletekhez. A bentonit tapintásra zsíros, szappanszerű, színre fehértől kezdve lehet halványzöld vagy akár kék is, viszont idővel sötétebb színárnyalatú lesz. Vízzel 3 tömeg% felett gél képez. Szerkezeti vizet tartalmaz mely lehet egyenletesen eloszlalva vagy pedig különböző sztöchiometriájú hidrátok keveréke. Víztartalmának elvesztését először 100-200 °C között kezdik meg, viszont ekkor még csak a szilikát rétegek közötti víz tartalmát veszíti el, szerkezeti víz tartalmát (dehidroxilációját) 450-750 °C között [14]. Kialakulásuk vulkáni hamuból vagy pedig üvegszerű magmás agyagból alakultak át [15].

### 2.3.2. Felhasználásuk

Évi több millió tonna agyagásványt használnak fel a mezőgazdaságban, geológiában környezeti kármentesítésben, papírfeldolgozásban, a kerámiaiparban, valamint az építőiparban [14]. A szmektitet használják az öntödében a formák készítéséhez, hogy szilárdabb legyen. Ezenkívül még vasérc granulátumok készítéséhez használják, amivel megkönnyítik a vasérc szállítását, valamint az olvasztó kemencékbe történő betáplálást. Ezenkívül még felhasználják olajok szintelenítésére, és állati takarmányokban.

### 2.3.3. Környezeti kármentesítés

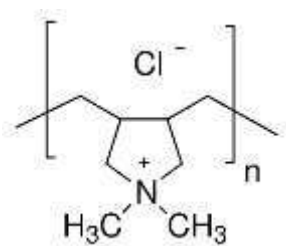
Jó adszorpciós tulajdonsága miatt sokféle szennyezőanyag eltávolítására fel lehet használni, emiatt víztisztításban is felhasználják, a szerves és szervetlen molekulák, nehézfémionok, valamint gyógyszer hatóanyagok megkötésére. Nehézfémionok eltávolítására főként a mezőgazdasági öntözővizek tisztításánál használják, erre azért van lehetőség, mert a nátrium-montmorillonitnak nagy a kationcsere kapacitása. A szmektit felületén a szerves molekulák kölcsönhatásba lépnek kovalens kötés vagy ioncsere útján, így a vízből kiszűrlik, ezért használják káros és rákkeltő anyagok megkötésére. Emiatt alkalmazzák zagyfalak kialakítására és hulladéklerakók burkolására [16].

## 2.4. Polielektrolitok

A polielektrolitok olyan polimerek, melynek ismétlődő szegmensei olyan csoportokat tartalmaznak, melyek képesek disszociálni, melynek következtében a polimer láncok töltéssel rendelkeznek. Ezek a csoportok poláris oldószerekben képesek disszociálni [17].

### 2.4.1. Poli(diallil-dimetil-ammónium-klorid)

A poli(diallil-dimetil-ammónium-klorid) (PDDA) egy vízben jól oldódó kationos polielektrolit. Megjelenésre oldott állapotban színtelen esetleg sárgás színű, viszkózus ragadós folyadék.

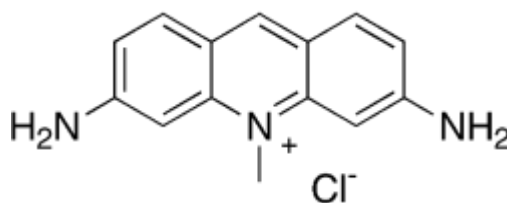


2. ábra: A PDDA monomer szerkezeti képlete

Felhasználják különböző szennyvizek és a felszíni vizek tisztításához flokkulálószerként, hogy a koloid részecskék gyorsabban ülepedjenek ki, ezért használja előszeretettel a papíripar és a szennyvíztisztítók [18]. Mindemellett alkalmazható még nanorészecskék előállításában, valamint kémiai és biológiai érzékelők gyártásban [19].

## 2.5. Akriflavin-klorid

Az akriflavin-klorid egy antibakteriális gyógyszer, gyakran használják sebek helyi fertőtlenítésére, valamint akvárium halak gombás megbetegedése esetén. Megjelenésre piros színű por. Bőrre kerülve irritációt okoz, valamint megfogja azt[20]. A környezetbe a nem megfelelő szennyvízkezeléssel, a gyártása során, valamint az akvárium víz leengedése során kerül.



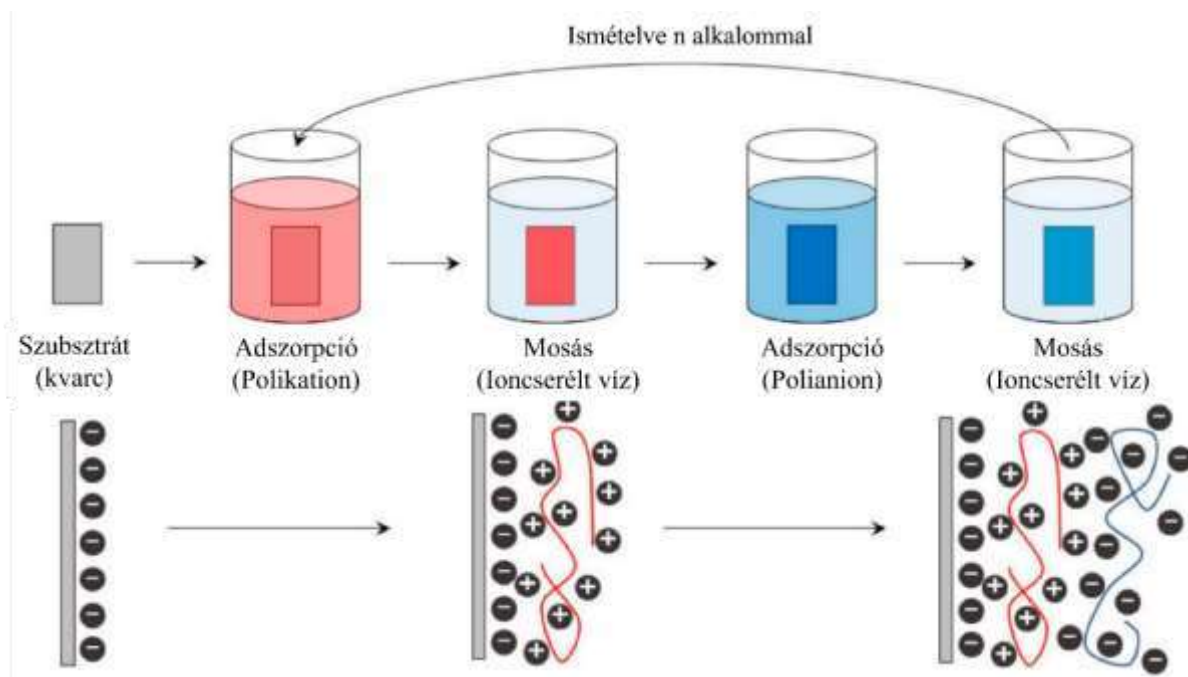
3. ábra: Akriflavin-klorid szerkezeti képlete[21]

## 2.6. Layer-by-layer technika

### 2.6.1. Az LbL módszer leírása

Az utóbbi néhány évtizedben a layer-by-layer technika az anyagtudomány interdiszciplináris területévé fejlődött. Ez egy olyan eljárás, amelynek során különböző

rétegeket építünk fel egymásra egymástól eltérő töltésük alapján, ezek lehetnek polielektrolitok vagy felületi töltéssel rendelkező kolloid részecskék. Egy átfogó módszer a szubsztrátumok polimerekkel, kolloidokkal, biomolekulákkal, sőt sejtekkel való bevonására, amely kiváló szabályozást és sokoldalúságot kínál, összehasonlítva más vékonyréteg-leválasztási technikákkal bizonyos kutatási és ipari alkalmazásokban [22].



4. ábra: A Layer-by-layer eljárás lépéseinek sematikus ábrája [23]

A rétegeket egy hordozóra, más néven szubsztrátra, építjük fel. Két eltérő töltésű réteg alkot egy tényleges réteget, úgynevezett párosréteget. Az eljáráshoz a szubsztrátot elérő töltésű polielektrolitokat tartalmazó oldatokba mártjuk, melyek általában néhány  $\text{mg}/\text{cm}^3$ -es koncentrációjúak. Így biztosítható, hogy ne fogyjon el az adszorbátum a rétegépítés során, maradjon elegendő a következő réteg kiépüléséhez. Minden réteg közt bő, desztillált vizes mosást alkalmazunk annak érdekében, hogy a gyengén megkötődött réteget vagy rétegeket lemossuk és így ne szennyezzük el az oldatot, amibe helyezzük [24]. Így képesek vagyunk néhány nanométeres rétegeket felépíteni. Bizonyos esetekben a szubsztrátot el lehet távolítani, így egy makroszkópikus vastagságú filmet kapva, amelyet felhasználhatunk például gyógyszer kapszulákhoz. Az utóbbi esetben nanokapszula formáját készítik el, vagy két párosréteg közé építik be a gyógyszer hatóanyagot [25].

Az LbL-lel kialakított filmek felhasználása jelenleg egy fejlődő ágazat. Felhasználják a gyógyszeriparban, felhasználják in vivo módon gyógyszerhatóanyag bejuttatásra és sterilizálására. Alkalmazzák még katalizátorok készítéséhez specifikus reakciók számára, kopás

és korrózió védő bevonatok készítéséhez, szenzorokat állítanak elő, amelyeket biológiai és környezeti folyamatok észleléséhez használnak föl [26].

### *2.6.2. A vékonyrétegek előállításának lehetőségei*

A vékonyrétegek előállítására öt különálló kategóriát különböztetünk meg, melyek az immerzív (bemerítéses), centrifugális, permetezés, elektromágneses, valamint a fluidikai összeállítás. Az immerzív LbL eljárás a leggyakrabban használt, ezzel szinte bármilyen méretű és alakú szubsztrátot képesek vagyunk vékonyrétegekkel bevonni. Ennél az eljárás típusnál a szubsztrátra a polielektrolitokat az oldatba merítéssel visszük fel [26].

#### 2.6.2.1. Centrifugális eljárás

Centrifugális eljárásnál a szubsztrátot forgatjuk és vagy előbb öntjük rá az oldatot és utána forgatjuk meg, vagy forgatás közben tesszük meg ezt. Így nagyjából 30 másodperc alatt elérhetjük az adszorbátumok megkötődését. A forgatás sokkal homogénebb filmeket ad, mint az immerzív eljárás [26].

#### 2.6.2.2. Permetezési eljárás

Permetezési összeállítás esetén a polimereket tartalmazó oldatokat a szubsztrátra aeroszolként visszük fel. A centrifugálásnál is gyorsabban készíthetjük el vele a rétegeket. Gyors és egyszerű módszer, emiatt az iparban széles körben alkalmazzák, mivel nem csak sík rétegek felületének bevonására lehet alkalmazni [26].

#### 2.6.2.3. Elektromágneses eljárás

Elektromágneses LbL-nél elektromos vagy mágneses mező segítségével vonják be az elektródákat vagy a szubsztrátumokat. Az eddigieknél időigényesebb eljárás, viszont akár kétszer olyan vastag filmeket is képesek vagyunk előállítani [26].

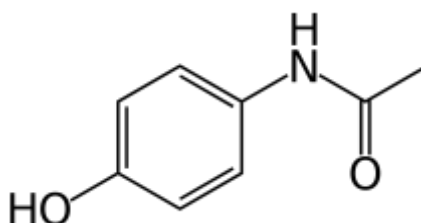
#### 2.6.2.4. Fluidikai eljárás

Fluidikai LbL eljárást kapillárisoknál, valamint folyadék csatornák belső falának monomolekulás rétegekkel való bevonásához használják. A csövekben a nyomás változtatásával juttatjuk a polielektrolitokat tartalmazó oldatokat, valamint a mosófolyadékot is [26].

## 2.7. Paracetamol

Az acetaminofén, más néven paracetamol egy nem szteroid alapú láz- és fájdalomcsillapító gyógyszer, valamint gyenge gyulladásgátló hatással rendelkezik. A paracetamol könnyen bejut az agyba, ahol kifejti a hatását úgy, hogy gátolja a lázat okozó prosztaglandinok termelődését és azok mennyiségét is [27].

A paracetamol a központi idegrendszeren keresztül fejti ki a hatását, nem pedig perifériásan. A paracetamol a szervezetben gátolja a ciklooxygenáz enzim különböző formáját kompetitíven gátolja így csökkentve a fájdalmat [28].



5. ábra: A paracetamol szerkezeti képlete

### 2.7.1. Paracetamol előfordulása a környezetben és hatásai

Az acetaminofen és bomlási termékei napjainkban a nagymennyiségű felhasználás miatt a szennyvizeinkben megtalálható, valamint a felszíni vizeinkben is. Emiatt egyre inkább foglalkoznunk kell az élettani hatásaival is. A paracetamol és a metabolidjai, például a hidrokinon és benzokinon az emberekre és a vízi élőlényekre is káros hatással van, mert genetikai kódkárosodást, lipidek oxidatív lebomlását és a fehérjék denaturálódását okozza a sejtekben [29]. A talajvizek nagyjából 15%-ban fordul elő. Azonban nem csak a vizeinkben halmozódik fel, hanem a talajban és a vizeink üledékében is, például a Masan -öbölből vett üledék minták több mint 50%-ában 2,2 ng/g üledék koncentrációban volt megtalálható. 1998. óta folyamatosan növekszik a mennyisége a szennyvizekben, az irodalmi forrás alapján 5 évvel ezelőtt ez az érték több mint 100 ppb érték volt, viszont a felszíni vizekben az érték csökkent köszönhetően az egyre jobb szennyvíz tisztítási technológiáknak.

### 2.7.2. Eltávolításának módszerei

#### 2.7.2.1. Biológiai folyamatok

A biológiai folyamatok főként mikroszennyezők eltávolítását jelentik biokatalizátorok segítségével aerob vagy anaerob környezetben. Mechanizmusai a bioszorpcióból,

biodegradációból és bioakkumulációból állnak. A gyakorlatban az eleveniszapos eljárást és a mikroalga alapú fotobioreaktort és tőrendszert használják. Mindegyiknek megvan az előnye és a hátránya. Az eleven iszapos eljárás nagyon hatékony, például a baltimore-i szennyvíz telepen képesek voltak a paracetamol 99%-át eltávolítani, viszont az iszapot utána tovább kell kezelniük [29].

#### 2.7.2.2. Növényi tisztítás

A növények képesek felvenni a szerves és szervetlen anyagokat befogadni a szennyvízből a gyökereiken keresztül. Viszont az acetaminophen eltávolítása nagyban függ attól, hogy milyen növényt alkalmazunk ezen célra, a közönséges nád (*P. australis*) 51-99,9%-át távolította el, míg a széleslevelű gyékény (*T. latifolia*) 46,7%-tól szintén 99,9%-ig volt képes eltávolítani a szennyvízből [29].

#### 2.7.2.3. Oxidációs eljárások

Sok eljárást sorolhatunk ebbe a kategóriába. Fenton- reakciónál a szennyvízhez  $\text{Fe}^{2+}$  és  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ot adunk. Az eljárás során nagymennyiségű hidroxilgyök keletkezik, ami hatékonyan bontják le az acetaminophent és egyéb szerves vegyületeket. Foto-Fenton eljárás a sima Fentoneljárás módosítása úgy, hogy UV-lámpa vagy LED alkalmazásával növeljük a hatékonyságot, ami a sima Fenton-eljáráshoz képest kétszer gyorsabban bontja le a paracetamolt. Nagyhatékonyságú eljárásokhoz sorolhatjuk még az ózonozást, amelynél nagy mennyiségű szabadgyökcsoportok keletkeznek. Felszíni vizek esetén  $5 \text{ mg/dm}^3$  ózon mennyiséggel 30 percen belül el lehet távolítani a paracetamol teljes mennyiségét. A Fenton-eljárásokkal kombinálva ez a sebesség tovább növelhető, viszont az tovább növeli a költségeket. Ezen eljárások közül az ózonozás az anyagilag legköltséghatékonyabb [29].

#### 2.7.2.4. Adszorpció folyamatok

Az adszorpción alapuló eljárások hatékonyságát az adszorbens fizikai-kémiai tulajdonságai, valamint az adszorbens felületén lezajló kémiai reakciók szabályozhatják. Leggyakrabban aktív szenet használnak adszorbensként paracetamol eltávolítására. A módosított aktív szén alapú adszorbensek közé tartozik a nano-kitozán, a szemcsés típusú és a foszforsavval módosítottak, amelyeket használnak a szennyvíztisztításban [29].

### 2.7.2.5. Membránszűrési eljárások

A membránszűrés egy feltörekvő technológia a paracetamol szűrésére. A kis pórusméretű membránok alkalmasak erre a célra, ennél fogva fordított ozmózissal vagy nanoszűréssel lehetséges a paracetamolt eltávolítani a vízből. Az ultraszűrésre vagy mikroszűrésre alkalmas membránok túl nagy pórusmérettel rendelkeznek, így a gyógyszer molekulák képesek átjutni a pórusaikon. Ezen membránok lehetnek természetes alapúak, például cellulóz, vagy szintetikusak [29].

## **2.8. Nanoszűrés**

A nanoszűrés egy nyomás vezérelt membrán-eljárás, amely az ultraszűrés és a fordított ozmózis között helyezkedik el. A nanoszűrő membránok kispórusú-, és nanoüregeket tartalmaznak, melyek méretei 0,5-1 nm között helyezkednek el. Anyagukat tekintve lehetnek különböző kerámiákból, valamint szerves anyagokból. Leghatékonyabban a kétértékű ionokat és a 200-1000 Da közötti méretű szerves molekulákat képesek visszatartani. A kétértékű ionok több, mint 90%-át képesek visszatartani, míg a szerves molekulákét 90%-ban. A leggyengébben az egyértékű ionokat képesek visszatartani, melyekre 70% a visszatartásuk [30].

### *2.8.1. Felhasználás*

A membránválasztási eljárásokat felhasználják oldatok frakcionálására, tisztítására, valamint koncentrálásra. Az energiaköltségek növekedése miatt igyekeznek egyre költséghatékonyabb eljárásokat használni az iparban, melyre a membránszűrés alkalmas mivel nem igényel hozzá adott vegyszert és költséghatékony.

#### 2.8.1.1. Gyógyszeripar

Növekvő gyógyszer felhasználás következményeképpen egyre több gyógyszerhatóanyag és antibiotikum kerül a környezetbe, melyek ártalmasak az élő szervezetekre. Feldúsulnak a vízkészletekben és a hagyományos vízkezelési módszerek nem elég hatásosak eltávolításukhoz. A paracetamolt 36,16%-ban, az ibuprofént 80,54%-ban és legjobban a diklofént tartotta vissza 99,74%-kal [31]. Vizsgálták, hogy egy gyógyszer keveréket mennyire képes megszűrni a gyógyszergyártásban is felhasználható StarMem122 és DuraMem150 nanoszűrő membránok. A kísérlethez egy gyógyszer keveréket használtak mely imatinib-mezilátot, riluzolt, donepezilhidrokloridot és atenolol, alprazolamot tartalmazott. Erre a keverékre nézve több, mint 90% feletti volt a visszatartás [32].

### 2.8.1.2. Vízkezelés

A vízkezelés egyre fontosabb szerepet tölt be mindennapi életünkben, mivel egyre nagyobb a vizek szennyezettsége és növekszik az igény a tiszta vízre. A különböző iparágak által termelt szennyvizek megtisztításának egyik alkalmas módja a nanoszűrés. A textilipari szennyvíz gazdag színezőanyagokban és szervesen sókban. A szűrés eljárással képesek szétválasztani egymástól a kettőt, így értékes anyagokat tudnak visszanyerni. Egy kísérlet során 0,1g/L koncentrációjú kongóvörös és 1g/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-klorid oldatot vizsgáltak, melynek eredményeként a festékanyag 99,9%-ú retenciót ért el, míg a só több mint 93%-át engedte át. Ezzel bebizonyították, hogy alkalmas a sóoldatok visszanyerésére. A bányáiparban a savas bányavízből a szulfát-, és nehézfém-ionok eltávolítására alkalmazzák, hogy a fémionokat kinyerjék, valamint a környezetre gyakorolt hatását csökkentsék. Ezeken kívül még jelentős szerepet játszik a vízlágyításban, mivel a kalcium- és magnéziumionokat képesek vagyunk velük eltávolítani [33].

### 2.8.1.3. Élelmiszeripar

Az élelmiszeriparnak van az egyik legnagyobb víz felhasználása, mely lehet technológiai, kazán- és hűtővíz. A membránszűrés eljárást felhasználják az élelmiszeripari szennyvizek megtisztítására és újra felhasználására. Mivel költséghatékony és kíméletes eljárás emiatt alkalmas még a különböző oldatok koncentrálására és szétválasztására, mivel kíméletes az anyagokkal így nem roncsolja azokat. Az italiparban gyümölcslevek koncentrálására és sűrítésére, alkalmazzák. Így elkerülik az aromák elvesztését, valamint, hogy főt utóíze legyen. Mindezt korábban többlépcsős vákuum-bepárlással érték el, viszont ez főtt utóízt és színromlást eredményezett. Szeszes italoknál derítésre használják. A tejiparban régebb óta használják tejsavófehérjék frakcionálására, laktóz kinyerésre és sóalanításra. Előállíthatunk a nanoszűrés segítségével természetes anyagok kivonatait, mint például a  $\gamma$ -oryzanolt, amit rizskorpaolajból vonnak ki [34].

### 3. Célkitűzés

A OTDK dolgozatom célja a bentonit fő ásványi összetevőjének, a montmorillonitnak méretszerinti frakcionálása és tisztítása, valamint ennek felhasználása nanoszűrő membrán módosításhoz. A módosítással célom az, hogy javítsam a membrán aktív rétegének szűrési hatékonyságát.

A dolgozatom témájához kapcsolóan több cikk is jelent meg. Ezeket a „Google Sholar”, illetve a „Web of Science adatbázisok” segítségével kerestem meg, valamint a témavezetőimtől és Sütő Mátétól kaptam cikkeket. A kereséshez a „paracetamol”, „nanofiltration”, „layer-by-layer”, „clay mineral” és a „sedimentation” kulcsszavakat használtam. A talált cikkek témába illő részeit elolvastam és a legjobb tudásom szerint értelmeztem.

Céлом eléréséhez a membránokra polikation vizes oldatának és agyagásvány szuszpenzióinak segítségével párosrétegeket építettem fel. A rétegek építéséhez három különböző mérettartományú frakciót használtam fel, hogy megvizsgáljam melyik mérettartománnyal a leghatékonyabb a módosítás. A módosított membránokat próbaszűrésnek vettem alá, melynek során megállapítom a különböző paramétereit (a fluxus és a visszatartás), háromféle oldott anyag (két szervesen oldható só és egy gyógyszerhatóanyag) esetén.

A módosított membránokat, valamint az agyagásvány szuszpenziókat szerkezetvizsgálati módszerekkel megvizsgálom, és jellemezni tervezem az épített membránok felületét és a layer-by-layer eljárás sikerességét.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. Felhasznált anyagok

A munkám során a frakcionáláshoz és a vékony réteg-leválasztásához SWY-2 montmorillonitot használtam. Szűréshez használt membrán Dow FILMTEC™ által gyártott NF270-es nanoszűrő membrán volt. A membrán fóliába tekerve egy papírdobozban volt tárolva, hogy megvédjük a portól és egyéb szennyeződésektől. A szűrendő sókat, melyek a nátriumklorid és a kalcium-klorid volt a MOLAR Chemicals Kft gyártotta. Ezen kívül még a SigmaAldrich gyártotta paracetamolt valamint PDDA oldatot használtuk. A PDDA oldat 20 tömeg%-os volt és a molekula tömege 400 000 és 500 000 g/mol tartományban van. Ezeken kívül még ultratiszta vizet és ioncserélt vizet használtam fel a kísérleteim során.

### 4.2. Kezdeti szuszpenzió tömegkoncentrációjának meghatározása

Az ülepítés elkezdéséhez nem tudjuk, hogy mekkora tömegkoncentráció lenne ideális, mivel az agyagásvány részecskék akadályozhatják egymás mozgását. Ehhez a kísérlethez hét darab 20 cm<sup>3</sup>-es csavaros kupakkal ellátott üvegcsékre volt szükségünk, melyekben különböző tömeg%-os diszperziókat állítottam elő. Mindegyikben egyre nagyobb tömeg%-os szuszpenziót állítunk elő, melyek 0,5 tömeg%, 1 tömeg%, 1,5 tömeg%, 2 tömeg%, 2,5 tömeg%, 3 tömeg% és 4 tömeg%-osak. Összehasonlításként hetedik üvegcsébe egy 1 tömeg%-os szuszpenziót készítettünk, melyet naponta felrázunk, hogy jobban lássuk az ülepedés változását.

A megfelelő tömegű montmorillonit kimérése után mindegyikbe 5 cm<sup>3</sup> ultratiszta vizet mértünk be, majd egy percre ultrahangos kádba helyeztük és hagytuk megduzzadni. Miután megduzzadt további 15 cm<sup>3</sup> ultratiszta vizet adtunk hozzá, lezártuk és alaposan homogenizáltuk őket. Homogenizálás után hagytuk ülepedni.

### 4.3. Szuszpenzió méretek szerinti frakcionálása és tisztítása

A frakcionálásokhoz egy 500 cm<sup>3</sup> es mérőhengert, ultratiszta vizet és mágneses keverőt alkalmaztunk. Az 1 tömeg%-os szuszpenzió elkészítéséhez bemértünk 5 g nátrium-montmorillonitot. A kimért szilárd anyagunkat bele töltöttük a mérőhengerbe és az 500 cm<sup>3</sup>-es jelig feltöltöttük ultratiszta vízzel, majd 1-2 percen keresztül kevertettük. Az ülepítés kezdetén parafilmel lezártuk a mérőhenger tetejét, hogy a szennyeződésektől és portól megvédjük. Minden frakció első két ülepítésének felülúszóját gyűjtöttük össze. A frakciókat addig ülepítettünk és tisztítottunk, míg a felülúszó teljesen tiszta nem lett.

#### 4.4. Frakciók átlagméretének meghatározása

Az átlag méret meghatározáshoz dinamikus fényszórás mérést (DLS) használtunk. A DLS a részecskék Brown-mozgását méri, ami összefügg az oldószerben történő diffúziójával, melyből a részecske hidrodinamikai sugara meghatározható [35]. Az általunk használt műszer a Malvern ZetaSizer NanoZS, melyet a Malvern UK gyártott.

A méréshez műanyag küvettákat használtunk. A méréseket 25 °C -on végeztük, Mindegyik szuszpenzióból 0,020 cm<sup>3</sup>-t mértünk be a küvettákba és 0,1980 cm<sup>3</sup> ultratiszta vizet adtunk hozzá, így 100-szoros hígítást érünk el. Mindegyik frakcióból két mérést végzünk, az egyiket egy percig ultrahangozzuk, míg a másikat nem. Az összes mintára öt párhuzamos mérést végeztünk.

#### 4.5. Frakciók tömegkoncentrációjának meghatározása

Tömegkoncentráció meghatározáshoz három kistömegű Petri-csészére volt szükségünk, valamint ezekhez egy-egy nagyobb méretűre. A Petri-csészéket alaposan megmossuk és papírtörülővel szárazra töröltük őket. A 2-4 µm részecske méretű, valamint az 1-2 µm méretű szuszpenziókból 3 cm<sup>3</sup>-t, valamint a legkisebb méret tartományú, mely az 1 µm és az alatti részecskéket tartalmazó szuszpenzióból 5 cm<sup>3</sup>-t mértem ki automata pipettával. A szuszpenziókat rátettem a Petri-csészékre, melyeknek a tömegét előre lemértem. Majd a folyadékkal együtt is lemértem a tömegüket. Azokat lefedtem a nagyobb méretűekkel, hogy megakadályozzam a minták porosodását. A Petri-csészék tömegét minden nap lemértem egészen addig míg tömegük állandó nem lett.

#### 4.6. Layer-by-layer oldatok elkészítése

Az oldatok elkészítéséhez kettő darab 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikot használtam, és egy főzőpoharat. A kísérletekhez poli(diallil-dimetil-ammónium-klorid) (PDDA) oldatot, valamint az agyagásvány szuszpenziókat használtunk.

Az oldatok koncentrációját más hallgatók eredményei alapján határoztuk meg. Így a PDDA oldatunk 0,01 tömeg%-os és az agyagásvány szuszpenzió 0,015 g/dm<sup>3</sup> koncentrációjú. Mivel a PDDA oldat 20 tömeg%-os formában állt számunkra rendelkezésre, ezért hígítanunk kellett. A hígításhoz először egy 0,1 tömeg%-os oldatot állítottunk elő, mert túl kis térfogatot kellett volna kimérnünk. Ehhez 0,5 cm<sup>3</sup>-t mértünk ki a 20 tömeg%-os oldatból egy 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba és jelre töltöttük. Majd ezt egy főzőpohárba átöntöttük és 10 cm<sup>3</sup>-t kimérve elkészítettük a 100 cm<sup>3</sup> oldatunkat.

A szuszpenziókból a 2-4  $\mu\text{m}$ -es frakciónkból 0,345  $\text{cm}^3$ -t, az 1-2  $\mu\text{m}$ -es frakcióból 0,229  $\text{cm}^3$ -t és az 1  $\mu\text{m}$  és az alatti mérettartományú szuszpenziókból 0,453  $\text{cm}^3$ -t mértünk be a mérőlombikba.

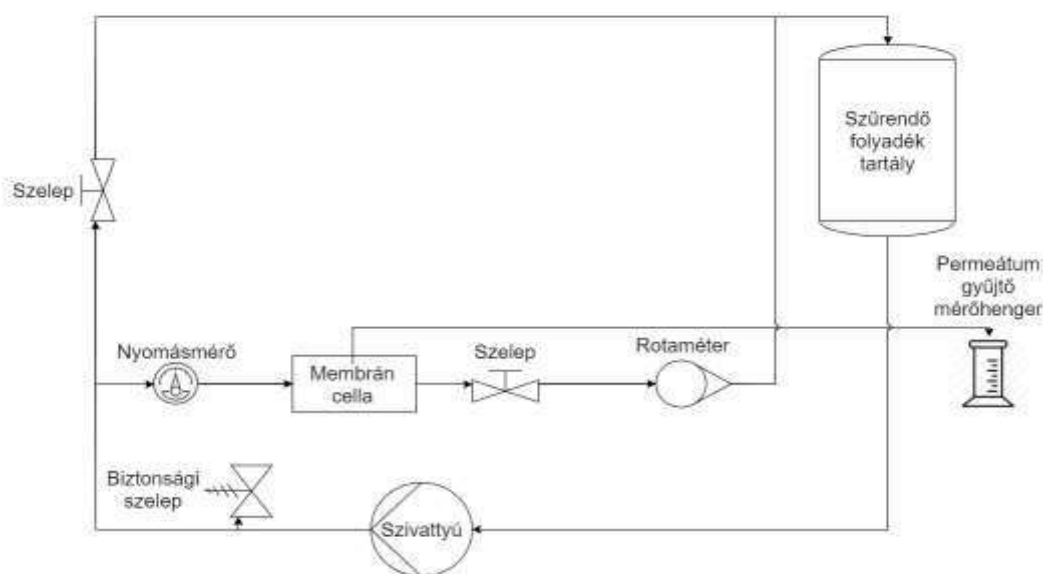
#### 4.7. Membrán módosítás

A membránokhoz gumikesztyűt vettem fel, hogy a felületét el ne szennyezzem. Méretre vágtam és egy ioncserélt vizet tartalmazó főzőpohárba tettem, hogy beduzzadjon. A kivágott membránt legalább 24 órára maximálisan 72 órára hagytam benne, viszont ekkor 10 mM-es nátrium-klorid oldatba helyeztem a membránt. Módosítás előtt bő ioncserélt vízzel lemostam, majd egy papírtörülővel letöröltem a vizet róla. Fényes oldalával lefelé fordítottam, majd a matt hátsóoldalát leragasztottam. Erre azért van szükség, mert a szűrés szempontjából ez az oldal nem fontos számunkra.

A layer-by-layer eljáráshoz az oldatokat két 100  $\text{cm}^3$ -es főzőpohárba öntöttük és beletettük a mágneses keverőket. A keverést alacsony fordulatszámon végeztük. Először a PDDA oldatba mártottuk, majd az agyagásvány szuszpenzióba, a merítési időt 10 percre állítottuk be. Áthelyezés előtt ioncserélt vízzel alaposan lemostuk, hogy elkerüljük a szuszpenzió koagulációját, valamint a meg nem tapadt részeket lemoszuk.

#### 4.8. Szűrőberendezés

A szűrést a tanszéken található szűrőberendezéssel végeztem el, melynek vázlata a következő ábrán látható (5. ábra).



6. ábra: A tanszéken épített nanoszűrő berendezés vázlata [36]

A membránt belehelyeztem a membrán cellába a fényes oldalával lefelé. Ezután a szűrőberendezés tartályába 5,5 dm<sup>3</sup> ioncserélt vizet töltöttem. A berendezés termosztátját bekapcsoltam, amely a szűrés során 25 °C-on tartja a hőmérsékletet. A szelepek teljesen nyitott állásában elindítottam a szivattyút és addig keringettem így a vizet, amíg az összes levegő buborék el nem távozott a rendszerből. A levegő eltávozása után a nyomást 140 psi (9,65 bar) értékre állítottam be, és keresztáramú folyadék áramlási sebességét 50 liter/óra-ra állítottam. A kompaktáláshoz (megfelelő nyomású folyadékáram segítségével a szűrésre alkalmassá tétel) ezeket az értékeket 3 órán keresztül hagytam. Ez idő leteltével az áramlási sebességet nem változtatva a nyomást 100 psi-re (6,9 bar) állítottam, majd 30 perc után, miután a nyomás beállt a szűrlet áramlási sebességét meghatároztam egy 25 cm<sup>3</sup>-es mérőhenger és egy stopperóra segítségével. Ezután a szűrendő folyadékot a berendezés tartályába öntöttem és másfél órán keresztül áramoltattam. Az idő leteltével újra megmértem a szűrlet áramlási sebességét és mintát vettem a szűrletből, valamint a keresztáramú folyadékból a szűrési hatékonyság meghatározásához.

#### 4.9. Mérési módszerek

A módosított membránok visszatartását a szűrlet és a keresztáramú folyadék koncentrációjából számolom ki az alábbi egyenlet alapján:

$$R\% = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (3)$$

ahol a  $C_p$  a permeátum koncentrációja és a  $C_f$  a keresztáramú folyadék koncentrációja. Méréseink során az oldatok abszorbanációját, valamint vezetőképességét mértük, melyek függenek a koncentrációtól.

##### 4.9.1 UV-látható spektrofotometria

A fényabszorpció széles tartományban mehet végbe. A fényelnyelésből a Lambert-Beertörvény alapján számolhatunk koncentrációt:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon * c * l \quad (4)$$

ahol  $I_0$  a fénykezdeti intenzitása,  $I$  az áthaladt fény intenzitása,  $\varepsilon$  a moláris abszorbanancia,  $c$  a koncentráció és  $l$  a rétegvastagság.

A fényabszorpció mérése alapjául szolgáló fény a fényforrásból a monokromátorba jut. A monokromátor folyamatosan a kívánt hullámhosszúságú fényt választja ki. Ezek után a fény a

mintába jut. Az el nem nyelt fény áthalad rajta és a detektorba áramlik, amely méri és azonosítja a különböző fénysugarak intenzitását. Spektrofotometriásan azon anyagok mérhetőek, melyeknek egy adott spektrumtartományban nyelik el a fényt, tehát kromofórok [37].

A mérésekre használt műszer a Shimadzu által gyártott UV-1800 UV-Vis spectrophotometer volt. A spektrofotométerben egy deutérium és wolfram-halogén lámpa biztosította a besugárzó fényt. A mérésekhez egy centiméter élhosszúságú kvarc küvettát használtunk. A küvettába  $1,5\text{ cm}^3$  mintát, valamint ezzel megegyező térfogatú 0,1 M-os sósav oldatot mértem be automata pipettával. A kvarclapon megkötött rétegek jellemzésére egy megfelelő mintatartó feltétet használtunk.

#### 4.9.2. *Konduktometria*

A konduktometria az elektrolit oldatok vezetőképességét méri. Azon alapul, hogy az elektrolitok a bennük oldott anyagok mennyiségének és minőségén vezetnek az elektromos áramot. Az oldatok vezetését az elektródok közé zárt oldat részlet ellenállásának méréséből határozzuk meg. Az elektródok platinával bevont platinából készültek. A referencia elektródot mereven rögzítik az elektród testébe. A konduktometriát felhasználják titrálások végpontjelzésére, valamint koncentrációmérésre [38].

A méréseim során egy Radelkis Conductometer OK-114-es konduktométert használtam. Az elektródot alaposan elmostam ioncserélt vízzel. A szűrletből és a keresztáramú oldatból mintákat veszek két főzőpohárba majd az elektródot bele helyezem. Több mérést is végzek egy adott mintán.

### 4.10. Szerkezetvizsgálati módszerek

#### 4.10.1. *Transzmissziós elektronmikroszkópia*

A transzmissziós elektronmikroszkópok a mintáról képeket állítanak elő úgy, hogy vákuumban elektronsugarakkal besugározzák. A minta bizonyos részei jobban megfogja vagy eltéríti az elektronokat, mint más részei. A képeken látható sötét részeken az elektronok nem haladnak át.

A TEM különböző részei egy oszlopban vannak rendezve. Az oszlop tetején egy elektronágyú helyezkedik el, és az elektronok egy sor elektromágneses lencsén haladnak át egészen egy képgyűjtőhöz, amely a berendezés alján helyezkedik el [39].

A mérések során Jeol JEM-1400 Plus típusú elektronmikroszkópot használtam a részecskék megvizsgálásához. Mindegyik mintából legalább 100-szoros hígítás készítettünk, majd egy 5-10 cm<sup>3</sup>-es cseppet cseppentettünk egy formvar réteggel borított réz TEM mintatartóra (gridre), és megvártuk míg rászáradt. A légszáraz grideket ezután az elektron mikroszkóp mintatartójába helyeztük. Egy griden több területet is megvizsgáltunk. Az átlagos részecskeméretet ImageJ szoftver segítségével határoztuk meg.

#### *4.10.2. Atomerő-mikroszkópia*

Az atomerő-mikroszkópia (AFM) egy nagy felbontású, nem optikai képalkotási technika. Lehetővé teszi a minta felületének roncsolásmentes mérését, felületi morfológiájának meghatározását levegőben, folyadékban vagy vákuumban.

Az AFM működési elve alapján egy AFM szonda folyamatosan pásztázza a minta felületét, miközben egy piezoelektromos kerámia szkanner szabályozza a szonda (vagy a minta) mozgását. Ahogyan halad a szonda, a tú a különböző magasságú felületi elemeken elhajlik, melyet egy lézersugár nyomon követ és a visszatükröződését egy fotodetektor érzékeli. Ebből alkotva egy háromdimenziós topográfiai képet [40].

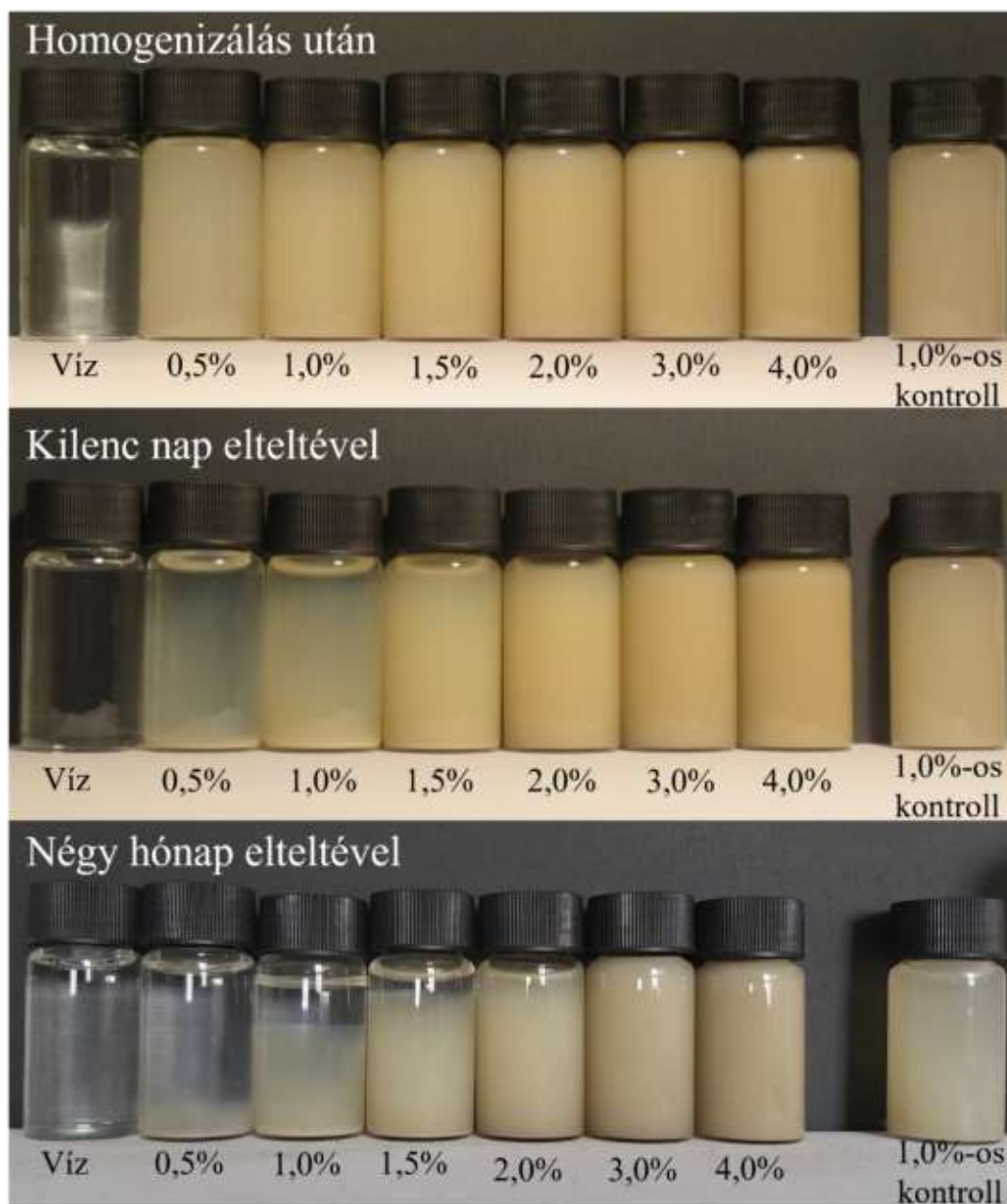
A mérésekhez használt műszer egy Digital Instruments által gyártott Nanoscope IIIA típusú műszer volt. A tűt hozzá a Nanosensors gyártotta és PPP-NCHR-10-es típusú volt, 204497 kHz-es frekvencia és 10-130 N/m-es erő állandóval.

A méréshez előállítottam egy négy darab párosréteget tartalmazó membránt. A membránt a műszer mintatartójának méretére vágtuk, majd több területén is mérést végeztünk. Összehasonlításként ugyanezt megcsináltuk egy módosítás nélküli membránnal is.

## 5. Az eredmények bemutatása és értékelése

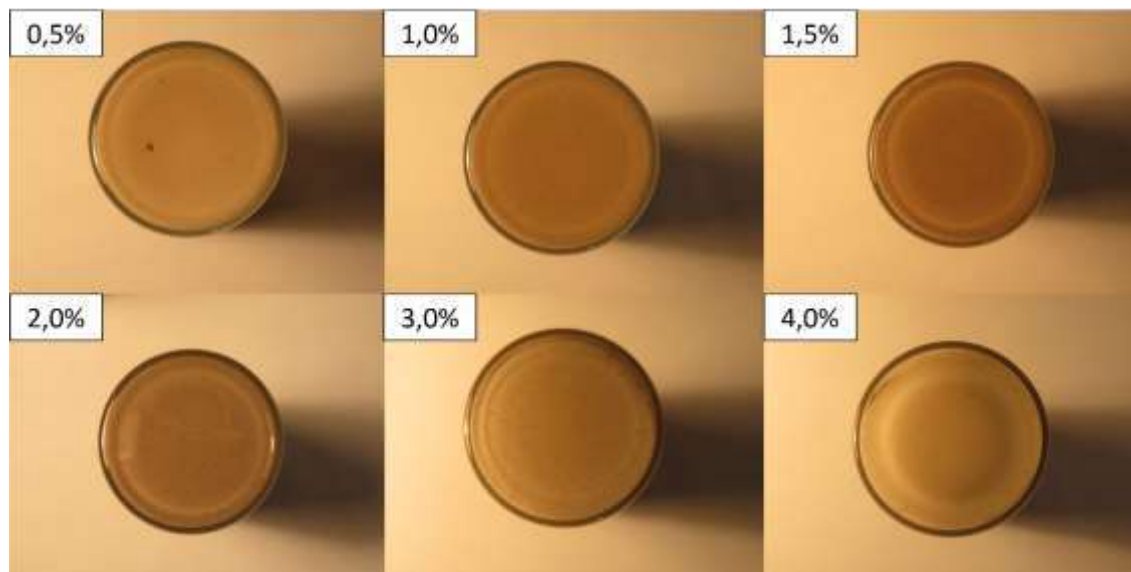
### 5.1. Kezdeti ülepitési koncentráció meghatározás

Az üvegecséinket összesen négy hónapig hagytuk ülepedni. Az ülepedés folyamatát fényképesen dokumentáltuk. Kezdetben naponta készítettünk fényképeket a szuszpenziókról. Egy hét elteltével jól látható volt, hogy az 1 tömeg%-os szuszpenzió lesz a számunkra ideális. Minden alkalommal a kontroll (1 tömeg%-os) szuszpenziókat homogenizáltuk, hogy jobban lássuk az ülepedés változását.



7. ábra: A kezdeti ülepitési koncentráció meghatározása különböző tömegszázalékú szuszpenziókkal

Az üledék megvizsgálásához a tégelyeket fejjel lefelé fordítottuk és megnéztük az üledék mennyiségét, valamint, hogy a szennyeződések mennyire ülepedtek ki (7. és 8. ábra). Szemmel látható volt, hogy a 3 és 4 tömeg%-os szuszpenziók be gélesedtek, az agyagásvány lemezek gátolták egymás ülepedését, így csak nagyon kis mennyiségű volt az üledék, viszont a kisebb koncentrációknál egészen jól ülepedett. Az ülepedésgátló hatás jól látszik a 7. ábrán, mely azt mutatja, hogy a töményebb szuszpenzió üledéke a durvább méretű (néhány 100  $\mu\text{m}$ -es) ásványi szemcsékből jóval kevesebbet tartalmazott, mint a hígabb szuszpenzióból keletkezett üledék.



8. ábra: Fejjel lefele fordított üvegcsékben látható nátrium-montmorillonit és a kiülepedett szennyeződések



9. ábra: Az 1,5 tömeg%-os és 4 tömeg%-os szuszpenziók üledéke 10 nap elteltével

Négy hét elteltével a téglék felülúszójából 1 cm<sup>3</sup>-es mintákat vettünk, kivéve a 3 és 4 tömeg%-osból, és meghatároztuk a benne található részecskék méreteloszlását dinamikus fényszórás (DLS) mérésével. A DLS a részecskék Brown-mozgása alapján, ami összefügg az oldószerben történő diffúziójával, számol részecske hidrodinamikai átmérőt. [33]

| Tömegszázalék (%) |                      | Átlagos hidrodinamikai átmérő (nm) |
|-------------------|----------------------|------------------------------------|
| 0,5               |                      | 417                                |
| 1                 |                      | 611                                |
| 1,5               | Ultrahangozás nélkül | 1324                               |
|                   | Ultrahangozással     | 607                                |
| 2                 | Ultrahangozás nélkül | 1691                               |
|                   | Ultrahangozással     | 764                                |

3. táblázat: Az előkísérlet DLS-el meghatározott méreteloszlások táblázata

Az átlagos méretekből láthatjuk, hogy minél nagyobb koncentrációjú a szuszpenzió, annál nagyobb méretűek a benne található részecskék, valamint azt is, hogy az agyagásvány lemezek összetapadtak. Erre abból következtetnek, hogy ultrahangozás hatására a részecskék átlagos mérete lecsökkent. Ezek alapján az 1 tömeg%-os szuszpenziót választottuk ki a frakcionáláshoz.

## 5.2. Agyagásvány szuszpenzió frakcionálása

A frakcionálás során a célunk az volt, hogy három különböző méreteloszlású frakciót válasszunk szét, amelyek rendre: 1 µm és az alatti, 1-2 µm közötti, valamint egy 2-4 µm közöttiek.

Az ülepítéshez kezdetben kiszámoltuk a szükséges ülepítési időket a Stokes-törvény segítségével (2. egyenlet). Elsőként a 2 µm és az alatti méretű részecskéket tartalmazó frakciónkat állítottuk elő. A Stokes-törvénnyel kiszámoltunk, hogy ideális esetben az ülepítő edényben levő 25 cm-es folyadékoszlopból minden, 2 µm-nél nagyobb átmérőjű, 1,65 g/cm<sup>3</sup> sűrűségű részecske kiülepszik 17 óra 10 perc elteltével. Mivel lemezes szerkezetű az agyagásvány, emiatt várhatóan lassabban ülepedik, mint egy ideális gömbi alakkal jellemezhető szemcsesokaság, ezért a frakcionáláshoz szükséges időt 20 órában állapítottuk meg. Miután a felső 450 cm<sup>3</sup> felülúszó teljesen letisztult a maradék 50 cm<sup>3</sup>-ben megmaradtak a 2 µm-nél

nagyobb részecskék és a szennyeződések. Ezt a részletet összegyűjtöttük és a következő mérettartományú frakció előállításához használtuk fel.

Ezek után a 2-4  $\mu\text{m}$  közötti részecskéket választottuk el a szennyeződésektől és a nagyobb méretű részecskéktől. Az ülepítéshez szükséges idő 2 óra 15 percnél adódott, viszont ezt a frakciót elegendő volt már csak 12,5 cm-es magasságból venni. A részecskéket tartalmazó felülúszót egy 500  $\text{cm}^3$ -es csiszolt dugós Erlenmeyer-lombikba összegyűjtöttem. Miután megtelt, a további frakciókat már nem gyűjtöttem össze. Az alsó 50  $\text{cm}^3$ -ben gyűlt össze a 4  $\mu\text{m}$ -nál nagyobb agyagásvány részecskék és a szennyeződések. Ezeket szintén félreraktam további vizsgálatokhoz. Ezen mérettartományú részecskék gyorsan ülepedtek, emiatt a csiszolt dugós Erlenmeyer-lombikból egy 50  $\text{cm}^3$ -es Durán-üvegbe át tudtam tölteni a frakciónkat, mivel az üveg alján összegyűlt az összes részecske.

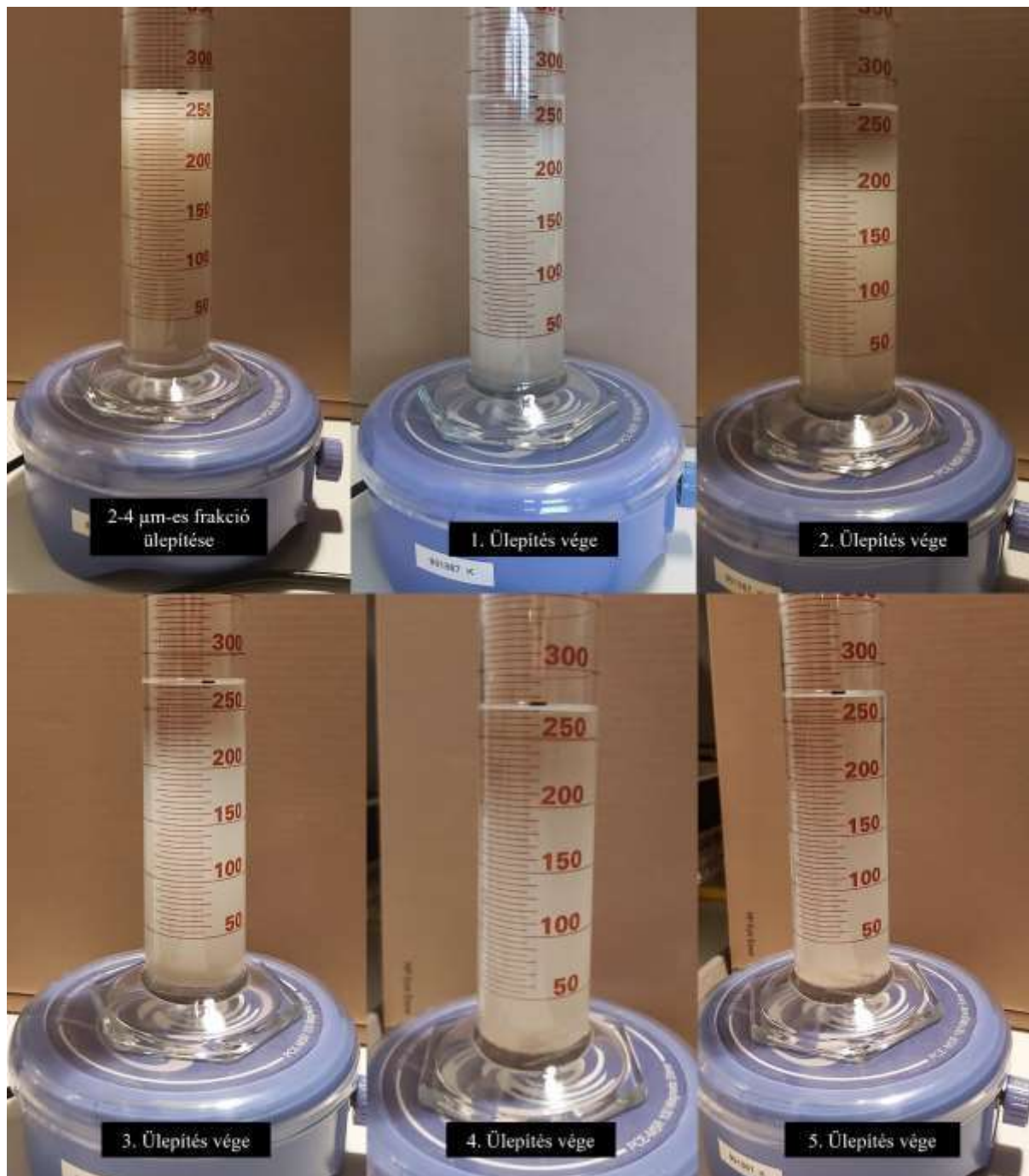
Az utolsóként kinyert frakció a 1  $\mu\text{m}$  és az alatti részecskéket tartalmazza. Ehhez a számolásaink alapján 3 napig volt szükséges az ülepítést végeznünk. A 2  $\mu\text{m}$ -es frakciónk megközelítőleg 900  $\text{cm}^3$ , emiatt azt töményíteniünk kellett. Ehhez egy ultraszűrő berendezést vettünk igénybe. A szűrőhöz I-MK-LOT#012419R2 IXI DRY membránt használtunk. A kivágott darabot ioncserélt vízzel alaposan megmostuk, majd 24 órára ioncserélt vízben duzzadni hagytuk. A szűrés előtt az ultraszűrőbe 50  $\text{cm}^3$  ioncserélt vizet tettünk, majd 4 bar nyomás alá helyeztük és kétszer átnyomtuk rajta az ioncserélt vizet, így kompaktálva azt. Ezek után 50  $\text{cm}^3$  szuszpenziót töltöttem bele és elkezdtem a szűrést. A szűrletet folyamatosan néztem lézerceruzával, hogy látszódik-e a fény útja benne, ha igen, akkor a részecskék egy része átjut rajta, ami nekünk anyagvesztés lenne. Így sikerült a szuszpenzió térfogatát csökkenteni.

Ezek után a 2  $\mu\text{m}$ -es frakciónkat a mérőhengerbe töltjük egészen az 500  $\text{cm}^3$ -es jelig. A csökkentett térfogatot nem mértük meg pontosan, de nem is volt rá szükség. Egyben nem fért bele a mérőhengerbe, viszont amennyi kimaradt a következő ülepítés megkezdése előtt bele öntöttük. A felső 450  $\text{cm}^3$ -t a hasas pipettával leszívjuk és egy 1000  $\text{cm}^3$ -es mérőlombikba gyűjtöttem össze. Az első két szűrletet gyűjtöttem össze, így megközelítőleg 900  $\text{cm}^3$  1  $\mu\text{m}$  és az alatti részecskeméretű frakciónk lett. Az ülepítést tovább folytattam, hogy csak 1-2  $\mu\text{m}$  közötti részecskéket tartalmazzon majd az alsó 50  $\text{cm}^3$  szuszpenzió.

Az ülepítések során jól megfigyelhető volt a szuszpenziók ülepedése, valamint, hogy egyre kevesebb részecskét tartalmaznak. Ez abból látszódott, hogy az ülepedési front magassága, valamint a zavarossága is csökkent, mely az alábbi képeken jól látható.



10. ábra: Az 1-2  $\mu\text{m}$ -es részecsketartományú frakció ülepítése



11. ábra: A 2-4 µm-es részecskeméret tartományú frakció ülepítése

### 5.3. Frakcionált szuszpenziók átlag részecskeméret-meghatározása

A mérés során kapott adatokat átlagoltuk, melynek eredményeit a 4. táblázat tartalmazza.

| Frakciók          |                      | Átlagos hidrodinamikai átmérő<br>(nm) |
|-------------------|----------------------|---------------------------------------|
| 0-1 $\mu\text{m}$ | Ultrahangozás nélkül | 696                                   |
|                   | Ultrahangozott       | 562                                   |
| 1-2 $\mu\text{m}$ | Ultrahangozás nélkül | 4213                                  |
|                   | Ultrahangozott       | 1859                                  |
| 2-4 $\mu\text{m}$ | Ultrahangozás nélkül | 4699                                  |
|                   | Ultrahangozott       | 2662                                  |

4. táblázat: A frakcionálás DLS-el meghatározott méreteloszlások táblázata

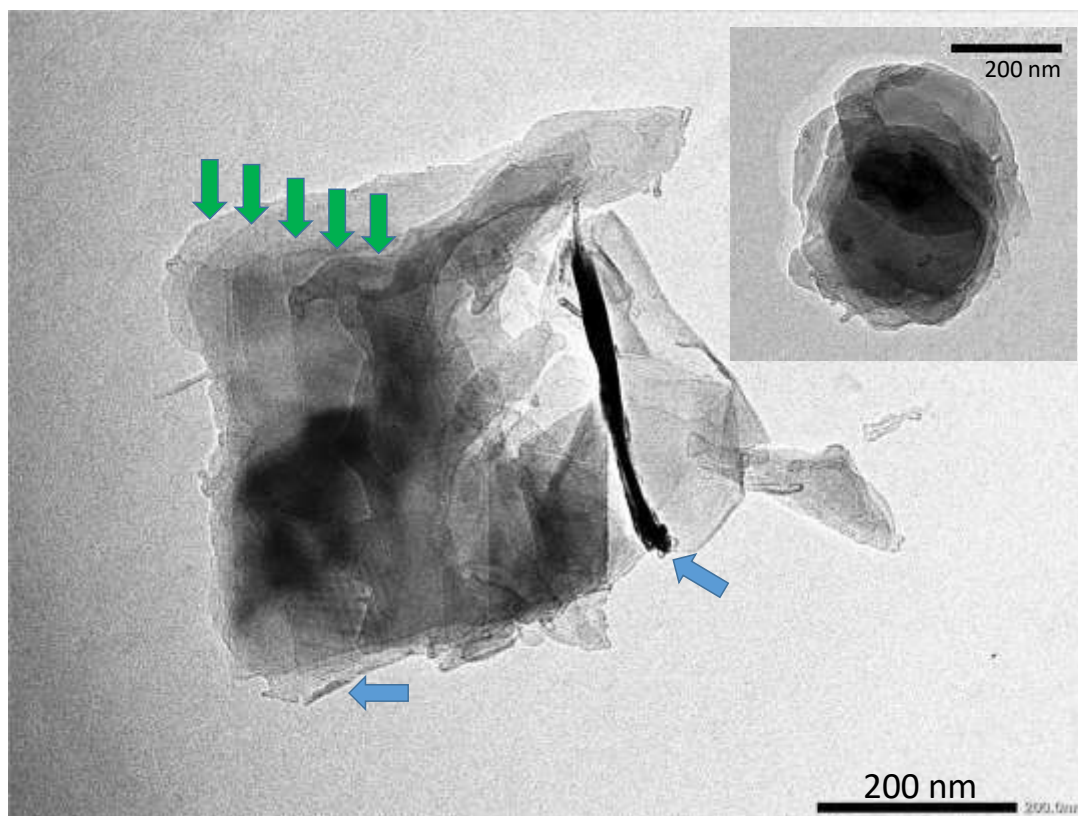
Ezekből az adatokból láthatjuk, hogy a frakcionálás sikeres lett, viszont ultrahangozás nélkül az átlagméretek jelentősen nagyobbak. Ennek oka lehet az, hogy az agyagásvány lemezkék egymáshoz tapadtak, ultrahangozás hatására pedig ezek a lemezkék szétváltak egymástól, emiatt csökkent le a méretük.

### 5.3. Transzmissziós elektronmikroszkópia eredménye

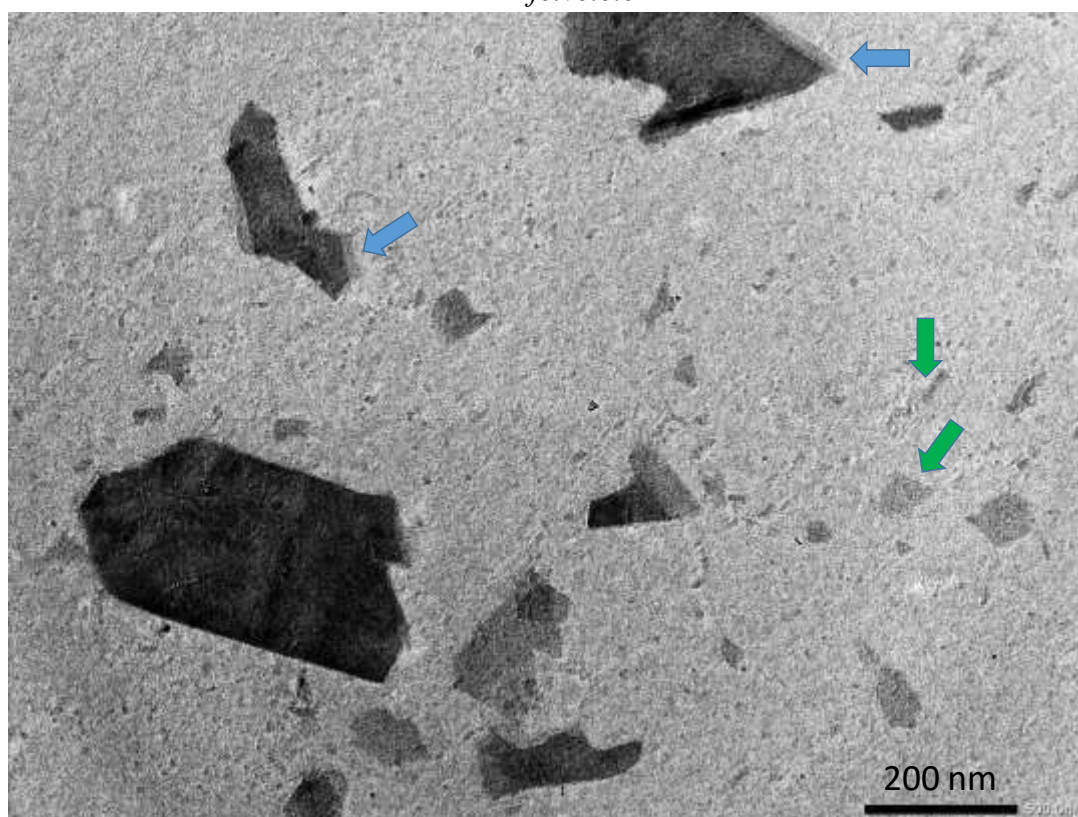
A TEM mérésekkel a szuszpenziók részecskéinek méretét határozhatjuk meg. Sajnos a transzmissziós elektronmikroszkóp meghibásodása miatt csak a legkisebb mérettartományú, valamint a szennyeződések tartalmazó szuszpenziókkal tudtam vizsgálatokat folytatni.

A készített képek alapján meg tudtam állítani, hogy a legkisebb részecskemérettartományú frakció szinte kizárólag 1  $\mu\text{m}$  alatti részecskéket tartalmaz.

A 11. ábrán látható néhány felvétel méretskálával együtt. A felvételen jól látható, hogy a lemezek egymáshoz tapadtak. A képen a különböző méretű montmorillonit lamellákat zöld nyíllal jelöltem. Kék nyíllal a részecskék szélein a felpöndörödések jelöltem.



12. ábra: A transzmissziós elektronmikroszkóp aggregált részecskéket tartalmazó felvétele



13. ábra: A transzmissziós elektronmikroszkóp egy különböző méretű részecskéket tartalmazó felvétele

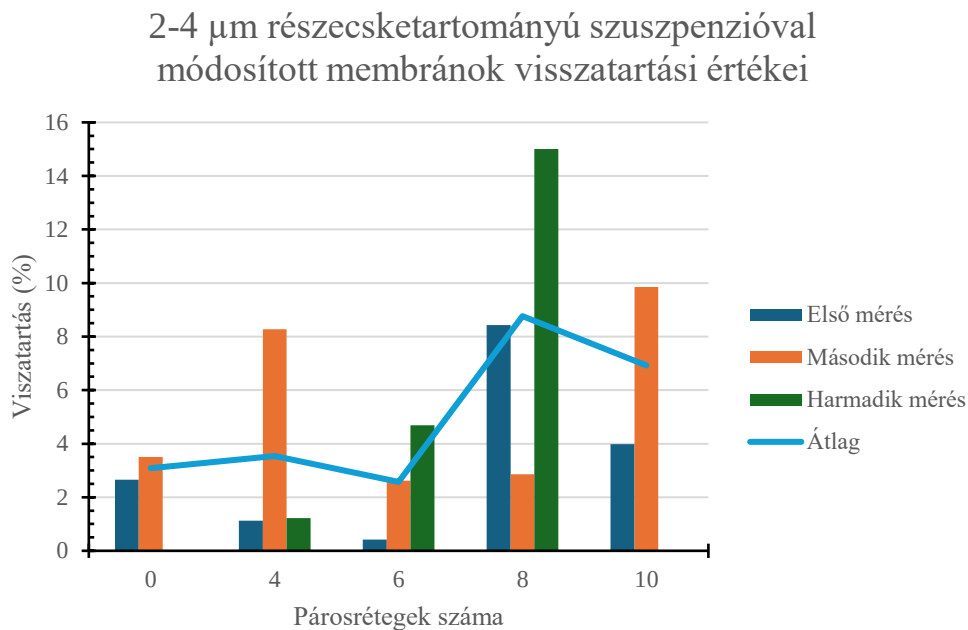
A 12. ábrán több, különböző méretű részecskéket láthatunk, melyek közül több nem összetapadt is látható. Az összetapadt részecskéket kék színű nyíllal jelöltem, míg zöld nyíllal azokat, melyek nem. Ezek a részecskék esnek szét az ultrahangozás hatására, és a DLS mérések során ezen aggregált montmorillonit lamellák miatt volt nagyobb az átlagos hidrodinamikai átmérő. A TEM felvételek alapján az ImageJ szofverrel meghatározott átlagos átmérő 368 nm.

#### 5.4. Frakcionált szuszpenziók tömegkoncentrációinak meghatározása

A kapott frakciók térfogatának eltérése azért van, mert a nagyobb részecsketartományú szuszpenziókból kisebb mennyiségünk van, ezért meghatároztuk a frakciók szilárdanyagtartalmát. megszáritott mintánkat tartalmazó Petri-csészék tömegéből kivontuk a tiszta tömegét, majd az így kapott agyagásvány tömegeket elosztottuk a kimért térfogatokkal. Így a tömegkoncentrációk a legnagyobb méretű frakciónknak  $4,347 \text{ g/dm}^3$  lett, a legkisebb részecskeméretű szuszpenzióknak  $3,310 \text{ g/dm}^3$ , a 1-2  $\mu\text{m}$ -es frakciónk  $6,560 \text{ g/dm}^3$ -nek adódott. Ezekből az adatokból már ki tudtuk számolni, hogy melyik frakciónkból mekkora térfogatokat szükséges kimérnünk az LbL szuszpenziókhoz.

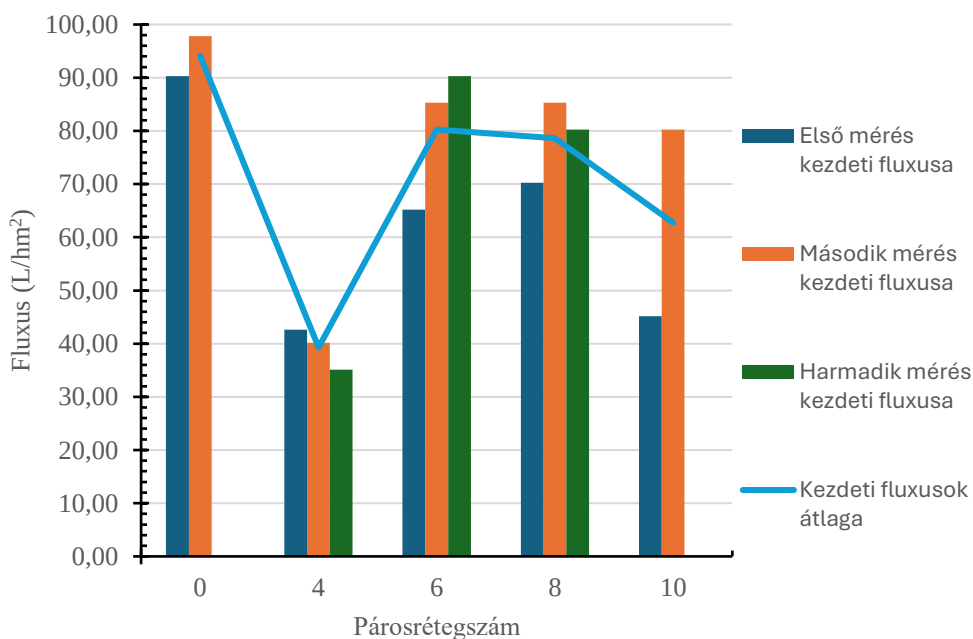
#### 5.5. Felületmódosított membránok szűrési hatékonyságának vizsgálata

Egy szűrés egy teljes napi munkát vett igénybe, emiatt csak a 2-4  $\mu\text{m}$ -es frakcióval tudtam érdemben membránmódosítást és szűréseket végezni. A membránokkal több mérést is elvégeztem. A spektrumokon az abszorbanciákat 242 nm hullámhosszon követtem, mivel a paracetamolnak ott van a legnagyobb elnyelése. A retenciók kiszámolása után a mérési eredményeket ábrázoltam, mely a 14. ábrán látható. A visszatartási értékek nem túl magasak, viszont van egy pár nagyobb érték is. Átlagukat a kék vonaldiagram jelöli, melyből látható, hogy hat darab párosrétegnél egy visszaesés látható. Nyolc párosrétegnél látható a legnagyobb retenció. Az átlagukat ábrázolva a görbéje egy telítési görbére hasonlít. Sajnos azonban megjegyzendő, hogy a háromszori ismétléssel sem kaptunk megfelelően megbízható eredményeket, mivel nagy az értékek szórása, és a visszatartás függése a rétegszámtól véletlenszerűnek tűnik az eddigi mérések alapján. A továbbiakban kihívás, hogyan tudjuk ezeket a szűrési tesztek megfelelően reprodukálni.

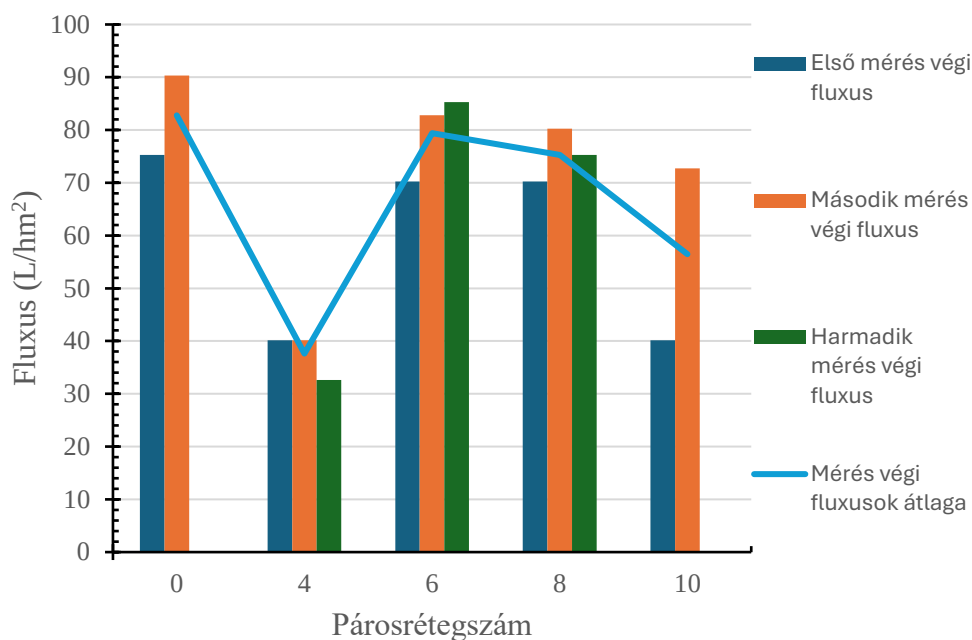


14. ábra: A 2-4  $\mu\text{m}$ -es agyagásvány frakcióval módosított membránok visszatartási értékei

A fluxus értékek a retenciával ellentétben már jobb értékeket kaptunk, eredményeket a 15. valamint 16. ábrán mutattam be. Nincsenek feltűnően kiugró értékek és némely esetben a fluxus értékek nem csökkentek. A fluxus értékek kezdetben csökkennek majd növekednek. A kezdeti csökkenéstől eltekintve egy telítési görbét írnak le.



15. ábra: A 2-4  $\mu\text{m}$ -es agyagásvány frakcióval módosított membránok szűrésének kezdeti fluxus értékei



16.ábra: A 2-4  $\mu\text{m}$ -es agyagásvány frakcióval módosított membránok szűrésének végi fluxus értékei

A szűrés kezdeti- és végi fluxusaiból jól látható, hogy nem változnak meg nagymértékben, így nagyobb rétegszám mellett is magas fluxust tudtunk elérni.

Mivel az acetaminophénre nem értünk el magas értékeket a visszatartásra, ezért kétféle szervesetlen sóra is végeztünk nanoszűrést, melyek vezetőképességét konduktométerrel mértem meg. Először 20 mM-os nátrium-klorid oldatra néztük meg a retenciót. Megmértük a vezetési értékeket egy módosítás nélküli, és a 2-4  $\mu\text{m}$ -es frakcióval módosított membránra, melyre tíz darab párosréteget építettünk fel.

A kapott eredmény meglepő volt. A sima membránra 27,84%-os volt a visszatartás, míg a módosítottra 22,32%. Ez az eredmény azt mutatja, hogy a módosított membrán a nátriumionokat jobban átengedi. Emiatt néztük meg kétértékű ionra is a retenciót, ehhez kalciumkloridot használtunk. Bízatóbb eredményt kaptunk. A sima, módosítatlan membrán 44,46%-ban tartotta vissza a kalcium-ionokat és az ugyanúgy módosított membrán pedig 52,23%-ban.

A visszatartási értékek nagy szórását okozhatja az, hogy membrán gyártása során a poliamid réteg vastagsága nem állandó. Esetleg okozhatta a problémát egy általunk nem ismert paraméter is. A membránok felülete a szűrések után elszíneződött minden alkalommal. Korábbi hallgatók tapasztalatai alapján ez az elszíneződés normális a tanszéken épített szűrőberendezésnél, viszont a kalcium-kloridos szűrés után az elszíneződés megváltozott.



17. ábra: Az elszíneződött membránok (1.-nem használt, 2.-paracetamol szűréséhez használt, 3.-nátrium-klorid szűréséhez használt, 4.-kalcium-klorid szűréséhez használt, 5.-kalciumklorid szűréséhez használt és 10 párosréteggel módosított)

Az membrán színváltozásának okát nem tudjuk pontosan, de feltételezzük, hogy a szűrőberendezésben egy biofilm képződött, mely befolyásolta a szűrés eredményét. Feltételezem, hogy a kalcium-klorid valamilyen kölcsönhatás révén okozta ezt az elszíneződést.

A fluxus értékek kismértékű változását az okozhatja, hogy a membrán pórusai nem telítődtek, így az oldatunk áramlási sebessége csak kis mértékben csökken.

A szűrőberendezést egy alapos nátrium-hipokloritos mosást végeztünk.  $5,5 \text{ dm}^3$  ioncseréltvízhez  $10 \text{ cm}^3$  4%-os hipóval mostuk át. Egy mosás 30 percig tartott. A mosás során látszódtott, hogy a berendezés be algásodott, ami okozhatta a paracetamolra mért visszatartások értékét. Mivel a paracetamolra a sima NF-270-es membránra is alacsony visszatartási értékeket kaptunk, ezért egy másik gyógyszermolekulával is végeztünk méréseket, mégpedig akriflavin-kloriddal.

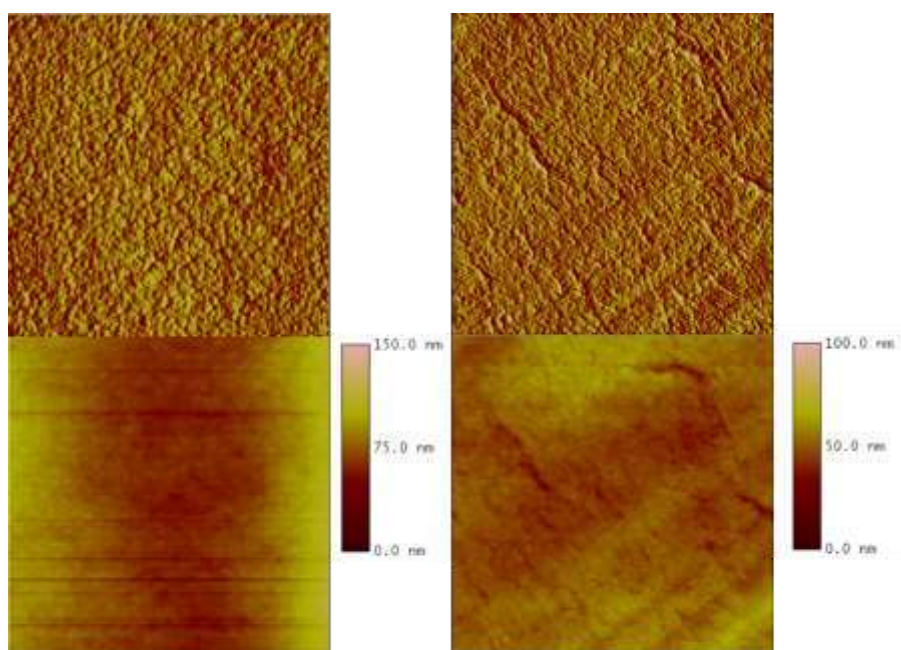
Az akriflavin-kloriddal végzett mérésekhez az  $1-2 \text{ }\mu\text{m}$ -es mérettartományú agyagásvány szuszpenziót használtam, melyekkel 8 párosréteget építettem fel a membránokra. A mérések után vett minták pH-ját megmértem. A pH mérések alapján szűrés időtartama alatt nem változott jelentős mértékben, hogy befolyásolja a mérést. A betáplálás pH-ja 6,37, míg a szűrleté 6,52 volt a módosítatlan membránnál átlagosan. A 8 párosréteggel módosított esetén az átlagos pH-k betáplálás esetén 6,43 és a szűrletél pedig 6,82-nek adódott. A visszatartási értékeket spektrofotometriásan határoztam meg. Az abszorpciós maximuma az akriflavin-kloridnak 541 nm-en van, ezért az ehhez a hullámhosszhoz tartozó abszorbancia értékekből számoltam a visszatartást. A felépített membránok visszatartási értékei hasonlóak a paracetamollal végzett mérésekhez. A módosítás nélküli membránok átlagos visszatartási értéke 22,46% lett. A

módosított membránok esetén a kapott visszatartási értékek hasonlóak a paracetammal végzett mérésekhez. Az első mérés visszatartási értéke 26,00% lett, viszont a második mérése 22,74%-nak adódott.

### 5.7. Atomerő-mikroszkópia eredménye

Elemeztük a sima membrán, valamint a felületmódosított membrán felszínét.

Megvizsgáltunk több területet is a mintáinkon.

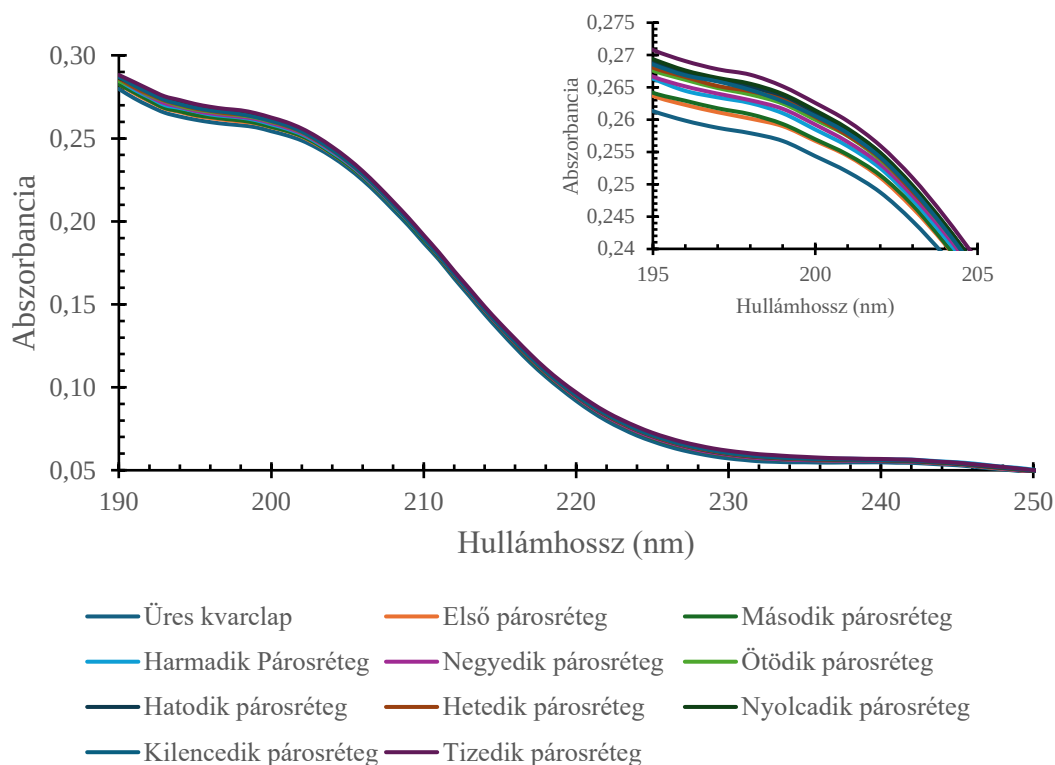


18. ábra: A módosítatlan (bal oldal) és módosított (jobb oldal) membrán AFM felvétele

A módosítatlan membrán felvételén jól látható a membrán felszíne. A felső részen megfigyelhető, hogy a felszín olyan, mintha kis gömbök, göcsörtös lenne. Alatta a felszín magassági változások láthatók. A módosított membránra négy darab párosréteget építettem fel. A módosítás nélkülihez hasonlóan megfigyelhető, hogy sokkal simább a felszín és kisebb barázdák láthatóak, melyek feltételezéseim szerint lamellák szélei lennének. Ebből megállapíthatjuk, hogy a membránra sikerült a párosrétegeket felépíteni.

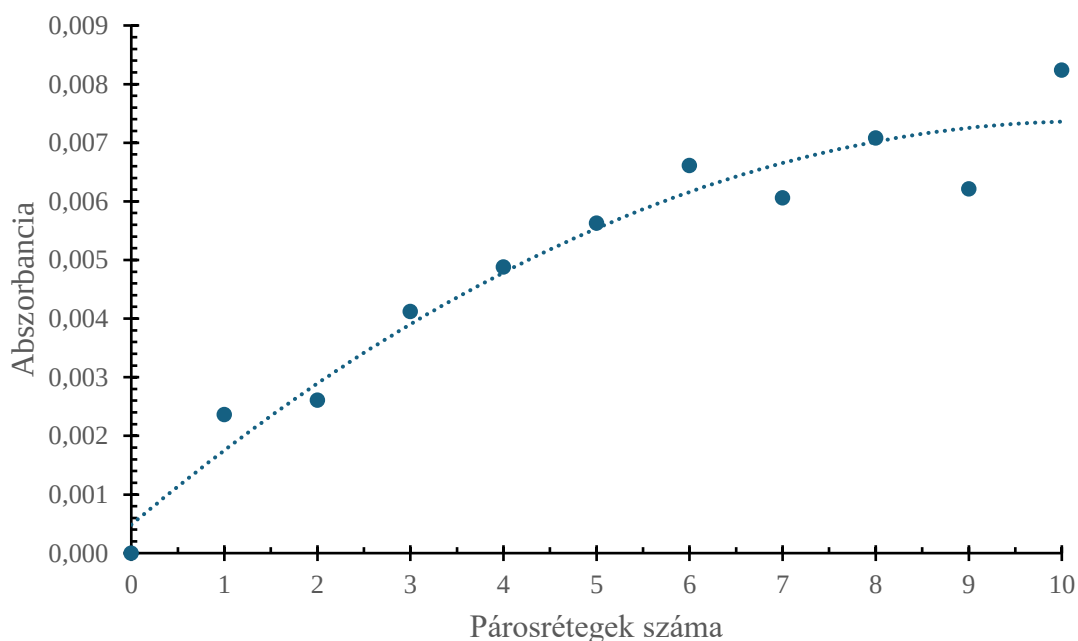
### 5.8. Páros rétegek felépítése kvarclapra

Az AFM eredményeiből látható, hogy sikeres volt a membrán felületére a párosrétegek felépítése, viszont nem tudjuk, hogy több réteg felépítése lehetséges e. Ennek elemzésére kvarclapokra tíz darab párosréteget építettem fel. A rétegek épülését UV-spektrofotométer segítségével vizsgáltam meg.



19.ábra: A kvarclapra felépített párosrétegek UV-látható spektruma

Minél több réteget sikerül felépítenünk, annál nagyobb lesz a kvarclap abszorbanciája. Az értékeket az üres kvarclap abszorbanciájával korrigáltuk. A fényelnyelést 200 nm-en néztük meg melynek eredményeit a 20. ábrán szemléltetem.



20.ábra: A páros rétegek korrigált abszorbanciáinak növekedése 200 nm-en

A 20. ábrán látható függvényből jól látszik, hogy kisebb hibákkal, de növekszik az abszorbanca egészen a hatodik rétegig. Ettől a ponttól kezdve a meredeksége csökken és nagyobb szórással növekszik. Az abszorbanca értékeket ábrázolva egy telítettségi görbére hasonlít. Ebből megállapíthatjuk, hogy az agyagásványokkal lehetséges egymásra több párosréteg elkészítése. A hatodik rétegtől a páratlan számú rétegek abszorbanciája valamelyest visszaesik az előzőjéhez képest. Ennek oka lehet a rétegek egyenetlen kiépülése vagy az, hogy az agyagásványok a mosás során leváltak egymásról. Viszont az abszorbanciák alacsony értékéből arra következtethetünk, hogy a rétegek vastagsága nagyon vékony.

## 6. Összefoglalás

A OTDK dolgozatomban a SWY-2 montmorillonit méretek szerinti frakcionálásával és tisztításával foglalkoztam, valamint a frakciókkal az NF270-es nanoszűrő membrán módosítását vizsgáltam. A frakcionáláshoz meghatároztam az optimális ülepitési koncentrációt, valamint elválasztottam három különböző mérettartományú frakciót. A frakciók átlagos méretét DLS méréssel, és a legkisebb mérettartományú frakciót TEM-mel is jellemeztem.

A nanoszűrő membránokra LbL eljárással sikeresen felépítettem több párosréteget. A membrán módosítás szűrési hatását meghatároztam paracetamolra és két fajta elektrolitra is. A hosszú szűrési időtartam miatt viszont csak az egyik frakcióval tudtam érdemi kísérleteket végezni. Megvizsgáltam AFM segítségével az agyagásvány mekkora mértékben borítja be a membrán felszínét, valamint kvarclapokra több réteget felépítve azt is, hogy a rétegek hogyan épülnek ki.

Munkám során sikerült az agyagásvány szuszpenzió optimális ülepedési koncentrációját meghatározni és a frakcionálást elvégezni. Sikeresen szétválasztottam három különböző mérettartományú frakcióra a szuszpenziót. A kísérlet sikerességét kétféle módszerrel is megállapítottam. A DLS, valamint a TEM eredményei is azt mutatták, hogy a részecskék átlag méretei belesznek a tervezettbe. A frakcionálást viszont nem sikerült egy éles határvonal mentén elvégezni, némely részecske átkerült egy másik mérettartományú frakcióba. A DLS eredményeinél volt egy-két kiugró érték, mely nem illett a tervezett tartományba.

Az agyagásványt a nanoszűrő membránok felületére sikeresen felépítettük, melyeket AFM-mel igazoltunk. A készített képeken jól látható, ahogy a membrán felülete megváltozott. Észrevehető rajtuk, hogy a membrán felszíne sokkal simább lett.

A módosított nanoszűrő membránokkal több szűrést is végeztünk. A szűrések többségét paracetamolra végeztem, viszont erre az anyagra a membrán szűrési hatékonysága érdemben nem változott, és az eredmények nem minden esetben voltak reprodukálhatóak. Ezután a nátrium-ionokra vizsgáltam meg a membrán hatékonyságát, ami a sima membránhoz képest csökkent, így növelte a nátrium-ionok áteresztését. Ezek után kalcium-kloridra néztem meg a membrán visszatartását. A kalcium-ionra a visszatartás megnövekedett. Ebből arra következtethetünk, hogy kétértékű ionokra használható a nátrium-montmorillonit membránok felületének módosítására. Az akriflavin-kloridra végzett mérésekkel a vártakkal ellentétben nem kaptunk jobb eredményeket. A két mérés között 4%-os eltérést tapasztaltunk.

A visszatartási értékek ellentmondásossága miatt a rétegek kiépülését megvizsgáltuk, ehhez kvarclapokra építettük fel párosréteget. Az eredményei alapján megállapítottuk, hogy a rétegek kezdetben egyenletes vastagsággal épülnek ki, majd a hatodik réteg után egy telítési görbét vesz fel. A rétegek vastagsága nem akkora mértékű, hogy nagy abszorbancia értékeket kapjunk. A görbe alakját okozhatja az, hogy nem lehet több réteget felvinni, vagy nem tapadnak megfelelően egymáshoz és az ioncserélt vizes mosás közben könnyen leválnak egymásról.

Az agyagásványokkal módosított membránok hatékonyságát nem sikerült pontosan meghatároznunk. Több anyagra is végeztünk méréseket, de az eredményeket nem sikerült reprodukálnunk. Az eredmények szórásai túl nagyok. A szűrőberendezés elalgásodása nem jelenthetett gondot, mivel nátrium-hipokloritos mosást végeztem rajta. Az eredményeim oka az lehet, hogy a nátrium-montmorillonit lamellák nem tapadnak meg a polikationokon vagy nem elegendő vastagságban. Az enyhe megtapadást bizonyítja a kvarclapokra felépített párosrétegek alacsony abszorbancia értékei is. Az eredményeink azt mutatják, hogy a felépített párosrétegek valamennyi hatással vannak a membrán hatékonyságára nézve, viszont nem elegendő az ipari felhasználáshoz részben amiatt, mert nem reprodukálhatóak az eredmények és nem növeli meg jelentős mértékben a membrán visszatartását.

## Irodalomjegyzék

- [1] P. Ágnes, *Kolloidika laboratóriumi gyakorlatok*.
- [2] M. Mirzaei and H. K. Rafsanjani, “An automatic algorithm for determination of the nanoparticles from TEM images using circular hough transform,” *Micron*, vol. 96, pp. 86–95, May 2017, doi: 10.1016/j.micron.2017.02.008.
- [3] J. Six *et al.*, “Measuring and Understanding Carbon Storage in Afforested Soils by Physical Fractionation,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 66, no. 6, pp. 1981–1987, Nov. 2002, doi: 10.2136/sssaj2002.1981.
- [4] M. G. H. P. Dhamoon, Rupinder Kaur, Geeta Aggarwal, “Particle Size Characterization-Techniques, Factors and Quality-by-design Approach,” *Int. J. Drug Deliv.*, vol. 1, pp. 1–11, 2018.
- [5] S. Bhattacharjee, “DLS and zeta potential – What they are and what they are not?,” *J. Control. Release*, vol. 235, pp. 337–351, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jconrel.2016.06.017.
- [6] J. Stetefeld, S. A. McKenna, and T. R. Patel, “Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences,” *Biophys. Rev.*, vol. 8, no. 4, pp. 409–427, Dec. 2016, doi: 10.1007/s12551-016-0218-6.
- [7] D. Huh *et al.*, “Gravity-Driven Microfluidic Particle Sorting Device with Hydrodynamic Separation Amplification,” *Anal. Chem.*, vol. 79, no. 4, pp. 1369–1376, Feb. 2007, doi: 10.1021/ac061542n.
- [8] Professor Jun Wu and Joseph W. Stucki, “Method for Particle-size Fractionation of Clays.” [Online]. Available: [chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/http://faculty.nres.illinois.edu/~jstucki/Laboratory Methods/Clay fractionation\\_jws.pdf](http://faculty.nres.illinois.edu/~jstucki/Laboratory%20Methods/Clay%20fractionation_jws.pdf)
- [9] L. Zhai, H. C. Kim, J. W. Kim, and J. Kim, “Simple centrifugal fractionation to reduce the size distribution of cellulose nanofibers,” *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, p. 11744, Jul. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-68642-7.
- [10] S. A. Nelson, “Phyllosilicates (Micas, Chlorite, Talc, & Serpentine),” 2015.

- [11] R. A. Schoonheydt, C. T. Johnston, and F. Bergaya, “Clay minerals and their surfaces,” 2018, pp. 1–21. doi: 10.1016/B978-0-08-102432-4.00001-9.
- [12] H. Bayesteh and A. Hoseini, “Effect of mechanical and electro-chemical contacts on the particle orientation of clay minerals during swelling and sedimentation: A DEM simulation,” *Comput. Geotech.*, vol. 130, p. 103913, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.compgeo.2020.103913.
- [13] “Bentonite 101: Clarification and Heat/Protein Stabilization.” [Online]. Available: <https://scottlab.com/bentonite-clarification-heat-protein-stabilization>
- [14] T. Al Ani and O. Sarapää, “Clay and clay mineralogy,” *Geochemical Surv. Finl.*, no. January 2008, pp. 1–94, 2008, [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/292706105\\_Clay\\_and\\_clay\\_mineralogy](https://www.researchgate.net/publication/292706105_Clay_and_clay_mineralogy)
- [15] H. H. Murray, “Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 17, no. 5–6, pp. 207–221, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0169-1317(00)00016-8.
- [16] N. Worasith and B. A. Goodman, “Clay mineral products for improving environmental quality,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 242, p. 106980, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.clay.2023.106980.
- [17] A. DOBRYNIN and M. RUBINSTEIN, “Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 11, pp. 1049–1118, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2005.07.006.
- [18] “Secco.” [Online]. Available: <https://www.hnsecco.com/Polydadmac.html>
- [19] “Sigma-Aldrich.” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/HU/en/product/aldrich/522376>
- [20] “No Title.” [Online]. Available: <https://www.thesprucepets.com/columnaris-disease-in-aquarium-fish-1378480>
- [21] “No Title.” [Online]. Available: <https://hu.wikipedia.org/wiki/Akriflavin>

- [22] J. J. Richardson, J. Cui, M. Björnmalm, J. A. Braunger, H. Ejima, and F. Caruso, “Innovation in Layer-by-Layer Assembly,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 23, pp. 14828–14867, Dec. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00627.
- [23] E. Guzmán, F. Ortega, and R. G. Rubio, “Layer-by-Layer Materials for the Fabrication of Devices with Electrochemical Applications,” *Energies*, vol. 15, no. 9, p. 3399, May 2022, doi: 10.3390/en15093399.
- [24] G. Decher, “Fuzzy Nanoassemblies : Toward Layered Polymeric Multicomposites Published by : American Association for the Advancement of Science Linked references are available on JSTOR for this article : Fuzzy Nanoassemblies : Toward Layered Polymeric Multicomposites,” *Science (80-. )*, vol. 277, no. 5330, pp. 1232–1237, 1997.
- [25] R. R. Costa, M. Alatorre-Meda, and J. F. Mano, “Drug nano-reservoirs synthesized using layer-by-layer technologies,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 33, no. 6, pp. 1310–1326, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.biotechadv.2015.04.005.
- [26] J. J. Richardson, M. Björnmalm, and F. Caruso, “Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms,” *Science (80-. )*, vol. 348, no. 6233, Apr. 2015, doi: 10.1126/science.aaa2491.
- [27] R. M. Botting, “Mechanism of Action of Acetaminophen: Is There a Cyclooxygenase 3?,” *Clin. Infect. Dis.*, vol. 31, no. Supplement\_5, pp. S202–S210, Oct. 2000, doi: 10.1086/317520.
- [28] S. S. Ayoub, “Paracetamol (acetaminophen): A familiar drug with an unexplained mechanism of action,” *Temperature*, vol. 8, no. 4, pp. 351–371, Oct. 2021, doi: 10.1080/23328940.2021.1886392.
- [29] H. N. Phong Vo *et al.*, “Acetaminophen micropollutant: Historical and current occurrences, toxicity, removal strategies and transformation pathways in different environments,” *Chemosphere*, vol. 236, p. 124391, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124391.

- [30] E. Nagy, “On Mass Transport Through a Membrane Layer,” in *Basic Equations of the Mass Transport through a Membrane Layer*, Elsevier, 2012, pp. 1–34. doi: 10.1016/B978-0-12-416025-5.00001-6.
- [31] S. Mallakpour and E. Azadi, “Nanofiltration membranes for food and pharmaceutical industries,” *Emergent Mater.*, vol. 5, no. 5, pp. 1329–1343, Oct. 2022, doi: 10.1007/s42247-021-00290-7.
- [32] S. Darvishmanesh, L. Firoozpour, J. Vanneste, P. Luis, J. Degrevé, and B. Van der Bruggen, “Performance of solvent resistant nanofiltration membranes for purification of residual solvent in the pharmaceutical industry: experiments and simulation,” *Green Chem.*, vol. 13, no. 12, p. 3476, 2011, doi: 10.1039/c1gc15462a.
- [33] N. N. R. Ahmad, W. L. Ang, Y. H. Teow, A. W. Mohammad, and N. Hilal, “Nanofiltration membrane processes for water recycling, reuse and product recovery within various industries: A review,” *J. Water Process Eng.*, vol. 45, p. 102478, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102478.
- [34] F. Salehi, “Current and future applications for nanofiltration technology in the food processing,” *Food Bioprod. Process.*, vol. 92, no. 2, pp. 161–177, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.fbp.2013.09.005.
- [35] “Understanding Dynamic Light Scattering.” [Online]. Available: <https://www.wyatt.com/library/theory/dynamic-light-scattering-theory.html>
- [36] Gyenes Péter, “Gyógyszerhatóanyagok eltávolítása vizes oldatokból polikation/grafénoxid multirétegekkel módosított nanoszűrő membránokkal,” 2020.
- [37] Burger Kálmán, *Az analitikai kémia alapjai*, 7. változa. 2012.
- [38] Burger Kálmán, *Az analitikai kémia alapjai*, 7. változa. 2012.
- [39] “Transmission Electron Microscopy.” [Online]. Available: [https://myscope.training/TEM\\_Instrument\\_design](https://myscope.training/TEM_Instrument_design)

- [40] “What is Atomic Force Microscopy (AFM).” [Online].  
Available:

[https://www.nanoandmore.com/what-is-atomic-force-microscopy?gad\\_source=1&gclid=CjwKCAjwrcKxBhBMEiwAIVF8rCffsZ3aay2dV1EguDW1pPuaPkcFXxYzyoFuZTpFWdjhd4Jz2oZEOhoCCHkQAvD\\_BwE](https://www.nanoandmore.com/what-is-atomic-force-microscopy?gad_source=1&gclid=CjwKCAjwrcKxBhBMEiwAIVF8rCffsZ3aay2dV1EguDW1pPuaPkcFXxYzyoFuZTpFWdjhd4Jz2oZEOhoCCHkQAvD_BwE).

## **Köszönetnyilvánítás**

Ezúton szeretnék köszöntetett mondani Dr. Tóth Ágotának, hogy a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszéken készíthettem el a dolgozatomat. Témavezetőmnek Dr. Szabó Tamásnak, hogy dolgozatomban szakmailag támogatott, szakmai tanácsokkal és segítséggel látott el.

Szeretném megköszönni Dr. Varga Viktóriának, aki az AFM és TEM mérésekben segítséget nyújtott, valamint, szakmai segítséget nyújtott. Sütő Máténak, aki nanoszűrő berendezés kezelésében és a membrán módosításban segítséget nyújtott.

Külön köszönetet szeretnék mondani legjobb barátomnak Maklári Cintiának, aki lelkieg támogatott, valamint segített a DLS méréssel és mindig ott volt mellettem. Mellettük családomnak, akik anyagilag és lelkieg támogattak engem.

## Nyilatkozat

Alulírott, Bimbó Levente Péter Vegyész MSc szakos hallgató, kijelentem, hogy a OTDK dolgozatban ismertettek saját munkám eredményei, és minden felhasznált, nem saját munkából származó eredmény esetén hivatkozással jelöltem annak forrását.

Szeged, 2025. január 05.



aláírás

