



Országos Tudományos Diákköri Konferencia



Aszimmetrikusan poláris vegyületek adszorpciója természetes adszorbenseken

Készítette: **Tóth Zoltán**
környezetmérnök MSc

Témavezető: **Dr. Szakácsné Dr. Földényi Rita**
egyetemi docens

Pannon Egyetem Mérnöki Kar,
Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszék

2011.

Kivonat

A különböző felületaktív anyagok (tenzidek) használata széles körben elterjedt. Előszeretett alkalmazásuk főként a különböző fázisok érintkeztetésekor dominál (tisztítószeres, formázószeres, kozmetikai cikkek, olajkitermelés), de egy-egy vegyület specifikus (pl. antibakteriális) tulajdonsága miatt egyéb területeken is gyakorta előfordulnak. A széleskörű elterjedésük miatt számos formában (szennyvíz, hulladék, direkt) és mennyiségben kikerülhetnek a környezetbe.

Az ily módon szennyezővé vált felületaktív anyagok elsősorban a talaj- és vízrendszereket veszélyeztetik, ahol befolyásolják a természetes (kolloid)rendszerek viselkedését, illetve az egyes szilárd felületekhez kötődve teljesen képesek átalakítani a felület adszorpciós tulajdonságait. A talajok tekintetében mindez nem csupán egyéb szennyeződések megkötődésével/mobilitásával hozható párhuzamba, hanem a talajok alapvető fizikai és kémiai tulajdonságaira is kihat (pl. vízmegkötő-képesség, humuszanyagok kioldódása).

A dolgozatban az alább említett TAMOP pályázat egyes kutatásait megalapozva vizsgáltam a hexadecil-piridínium-klorid (cetil-piridínium-klorid: **CPC**) nevű kationos tenzid adszorpciós viselkedését különböző ásvány-, kőzetörleményeken (talajalkotók) és talajokon. Az adszorpció vizsgálata indirekt módszerrel, sztatikus egyensúlyi kísérletek segítségével történt, ahol az egyensúlyi koncentrációt UV-VIS spektrofotométer segítségével mértem. A fajlagos adszorbeált mennyiségek jelentős eltérést mutatnak a különböző talajalkotók tekintetében, ahol egyes esetekben az izotermán több lépcső megjelenése is tapasztalható. Homok és lösz adszorbensek esetén - szélsőségesen magas koncentráció értéknél - új lépcső megjelenését tapasztaltam. Általában megállapítható, hogy az izotermák kezdeti szakasza H-típusú, ami nagy affinitásra utal. Az anionos **Supragil** WP (nátrium-diizopropil-naftil-szulfonát) esetében az figyelhető meg, hogy az adszorpció hajtóereje a hidrofób kölcsönhatás.

Köszönetnyilvánítás:

TAMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0003: Mobilitás és környezet: Járműipari, energetikai és környezeti kutatások a Közép- és Nyugat-Dunántúli Régióban. A projekt a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

(TAMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0003: Mobility and Environment: Research in the fields of motor vehicle industry, energetics and environment in the Middle- and West-Transdanubian Region.)

Kulcsszavak: adszorpció, CPC, Supragil, UV-VIS spektroszkópia, talaj, talajalkotó, tenzid

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Irodalmi háttér.....	5
2.1. A talaj.....	5
2.1.2. A talaj, mint sokoldalú környezeti szféra	5
2.1.3. A talaj összetétele	5
2.1.4. A talaj szerves összetevői	9
2.1.5. A talajkolloidok	10
2.1.6. A genetikai talajszintek.....	11
2.2. Az adszorpció jelensége.....	12
2.2.1. Fizikai és kémiai adszorpció.....	12
2.2.2. Adszorpció híg oldatokból.....	13
2.2.3. Adszorpciós izotermaegyenletek	13
2.2.4. Tenzidek adszorpciója	16
3. Célkitűzés.....	18
4. Kísérletek bemutatása	19
4.1 Adsorbensek jellemzése	19
4.2. Vizsgált aszimmetrikusan poláris molekulák jellemzése	20
4.3. Adszorpciós kísérletek.....	21
4.4. UV-VIS spektroszkópia	21
4.4.1. A mérés elve	21
4.4.1. CPC analízis.....	22
4.4.3. Supragil analízis.....	24
5. Eredmények bemutatása	26
5. 1 Homok	26
5.1.1 CPC izotermák.....	26
5.1.2. Supragil adszorpciója homokon.....	31
5.2. TAMOP – Talajok és talajalkotók	32
5.2.2 CPC izotermák próbamérései talajalkotókon	32
5.2.2 CPC izotermák próbamérései talajokon	35
5.2.2 CPC izotermák	36
5.3. Egyéb talajokon végzett vizsgálatok.....	40
5.3.1. Supragil izotermák	40
Következtetések	42
Irodalomjegyzék	43
Köszönetnyilvánítás.....	44
1. sz. melléklet A TAMOP pályázat vizsgált talajainak jellemzői	45
2. sz. melléklet: Supragil izotermáihoz vizsgált talajok jellemzői	46

1. Bevezetés

Az aszimmetrikusan poláris (pl. a felületaktív) anyagokat jellemző tulajdonságaik miatt számos területen alkalmazzák. Egyaránt tartalmaznak poláris és apoláris csoportokat, amelyeknek köszönhetően ezek a molekulák mintegy kémiai kapocsként képesek összekötni a polaritásuk miatt szegregálódó részecskéket. Ez a gyakorlatban például egy apoláris zsírmolekula vizes fázisba viteléhez szükséges tulajdonság, amellyel a mosó- és tisztítószeres jelentős része rendelkezik (főként az anionos tenzidek, ahol a hidrofób csoport az anion része). Másik oldalról közelítve a felvetést: egy ilyen jellegű molekula képes adott fázisban megtartani vagy felületen megkötni egy, a fázistól/felülettől eltérő tulajdonságokkal rendelkező részecskét, adott esetben valamilyen hatóanyagot. Amennyiben összehozzuk ezt a tulajdonságot a vizes közegben megfigyelhető és jelentős hatással bíró hidrofíl/hidrofób jelleggel, eredményként egy első osztályú mátrixalkotót, egy formázószert kapunk, amellyel jellemzően az egyes növényvédő szerek, vagy gyógyszerek és kozmetikumok kívánt állagát és megjelenését szabályozhatjuk. Az ilyen anyagok az említett tulajdonságuknak köszönhetően a határfelületi jelenségeknél (pl. adszorpció) erőteljes szerepet képesek betölteni, megváltoztatva a felületek/fázisok eredeti paramétereit. Gyakori alkalmazásuk következtében a környezetbe könnyedén kijutnak például a szennyvizeken keresztül, vagy akár közvetlen kihelyezés következtében.

A környezetbe kijutó aszimmetrikusan poláris molekulák az olyan komplex homogén rendszerekbe kerülve, mint a talaj- és vízrendszerek, rendkívül nehezen definiálható, kiszámíthatatlan hatásokkal lehetnek a környezeti elemekre és azok alkotóira. A szennyezéseik hatását mi sem bizonyítja jobban, mint a pár évvel ezelőtti Rába-habzás, amelyet ilyen anyagok okoztak. A talajokon a szennyeződések például visszaszoruló (kationos tenzidek) vagy éppen felerősödő (anionos tenzidek) humuszanyag kimosódásokkal és teljesen átalakuló adszorpciós tulajdonságokkal jelentkeznek. Az adszorpció hatását azért kell kiemelnünk, mert adott tenzidmennyiség például képes a talajalkotókat egy hidrofób réteggel bevonni, aminek következtében azoknak mind a fizikai, mind a (környezeti) kémiai tulajdonságai megváltoznak. A nagy mennyiségben adszorbeálódott (kationos) tenzid akár teljes egészében organofilizálhatja a felületet, amivel elérhető olyan vegyületek megkötődése is, amelyek egyéb esetben könnyedén távoznának a talajoldat mozgásával. Látható, hogy míg ez a folyamat egy irányított rendszerben alkalmazható akár tisztítási eljárásaként is, addig a magára hagyott rendszerben (a környezetben) mindez jelentős problémákat (pl. szennyezőanyag akkumulációt) okoz.

Jelenlegi munkám keretében a „TAMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0003: Mobilitás és környezet: Járműipari, energetikai és környezeti kutatások a Közép- és Nyugat-Dunántúli Régióban” névre hallgató pályázat felületaktív anyagok talajokra és talajalkotókra gyakorolt hatásának vizsgálataiba kapcsolódtam be, témavezetőmmel, Dr. Szakácsné Dr. Földényi Ritával együtt. A kutatás annak az együttműködésnek a része, ami Dr. Makó András egyetemi docenssel és munkatársaival (Pannon Egyetem, Georgikon Kar, Növénytermesztéstani és Talajtani Tanszék) három éve kialakult.

Az említett pályázat keretein belül többek között két aszimmetrikusan poláris vegyület – a hexadecil-piridínium-klorid (cetil-piridínium-klorid: CPC; kationos tenzid) és a Supragil WP (nátrium-diizopropil-naftil-szulfonát; anionos nedvesítőszer) – magyarországi talajmintákra gyakorolt hatását vizsgálják. A kutatások tárgyát

elsősorban az a fent említett jelenség képezi, hogy a felületaktív anyagok az adszorpciót követően kialakuló hidrofób réteg miatt megváltoztatják a talaj fizikai tulajdonságait.

2. Irodalmi háttér

2.1. A talaj

A talaj háromfázisú, heterogén, polidiszperz rendszer, amelyben szilárd, folyékony és légnemű alkotók vannak egyszerre jelen. Összetétele és szerkezete lehetővé teszi a növényi, állati és mikrobiális életet a talajban és annak felszínén. Funkcióját tekintve mind ökológiailag, mind pedig az emberi tevékenységek számára létfontosságú környezeti elem.

2.1.2. A talaj, mint sokoldalú környezeti szféra

A talaj fogalma – főként mezőgazdasági szempontok alapján – a Föld felszínének legkülső, szilárd burka, amely egyben a növények termőhelyéül is szolgál. Legfőbb tulajdonsága a termőképessége, amely annyit jelent, hogy szükséges időben és szükséges mennyiségben képes ellátni a rajta élő növényzetet vízzel és tápanyagokkal, s ezzel az elsődleges biomassa termelés alapvető közege [1].

Amennyiben a talajt, mint egy rendszert és az abban lejátszódó folyamatokat vizsgáljuk, elmondható, hogy a talaj egy nyílt ökológiai rendszer, melyet élő és élettelen alrendszerek alkotnak. A rendszerek közötti anyagcsere-folyamatok lehetnek biológiailag (pl. enzimatikusan) és fizikai-kémiaiilag (pl. szorpció agyagásványokon) irányítottak, viszont összességében nehezen elkülöníthetőek, ami mellett állandó anyag és energiátranszport áll fenn a környezettel [2].

2.1.3. A talaj összetétele

A biotikus alrendszer szerepe jelentős mind a termőképesség, mind az alapvető fizikai-kémiai-biológiai folyamatok szempontjából. Mennyiségét tekintve viszont csupán 5-7 v/v %-ban van jelen. Ennek nagy részét az elbomlott szerves anyagok alkotják (85 m/m % szárazanyagra vonatkoztatva), míg a maradékot a gyökerek (10 %), illetve a talajflóra és fauna (5 %) képezi [3].

Az abiotikus összetevőket tekintve – a fent leírtak alapján – beszélhetünk szilárd, folyadék és gáz fázisról egyaránt. Arányuk mintegy 93-95 v/v %, megoszlásuk rendre 43-45 %, 30-45 % és 5-20 %. A széles tartományok egyértelműen mutatják, hogy a különböző talajtípusok esetén és különböző környezeti tényezők hatására az összetétel erősen változhat, mind a folyadék, mind a gázfázis tekintetében. Ezek a fázisok a pórustérben kapnak helyet. A folyadék fázis talajoldat formájában az alapvető fizikai-kémiai és biológiai átalakulások és transzportfolyamatok közege. Ezzel ellentétben a gáz fázis főként gázcsere formájában (levegő diffúzió) jelentkezik. Ezen belül lényeges mennyiségben a beáramló O_2 és N_2 gázokkal és a távozó vízgőzzel és CO_2 gázzal kell számolnunk [1].

A stabil mennyiségben megjelenő szilárd fázis alkotói felelősek az egyes talajtípusok jellegzetes tulajdonságaiért. A szilárd fázis összetételét tekintve nagyjából szervetlen ásványi anyagokból tevődik össze, de megtalálhatóak benne a fent említett biotikus alrendszerből származó szerves anyagok is. Igazi dominanciával viszont az ásványi anyagok rendelkeznek, amit mi sem bizonyít jobban, minthogy az előbb felsorolt alkotók több, mint 95 %-át a különböző ásványi anyagok alkotják [4].

2.1.3.1. A talajalkotó ásványi anyagok

Az egyes talajok tekintetében az ásványi anyagok mind összetételben, mind pedig fizikai-kémiai tulajdonságok tekintetében rendkívül változatosak lehetnek, így az ásványi összetétel nagyban befolyásolja a talajok víz- és tápanyag-gazdálkodását és fizikai-kémiai viselkedését. A természetben megtalálható számos ásványnak csak egy részét képezik a talajalkotó ásványok. Csoportosításuk a talajban betöltött funkciójuk alapján történik, amely alapján a következő ásványok bírnak jelentőséggel: kloridok, szulfátok, szulfidok, nitrátok, szilikátok, foszfátok, borátok, karbonátok, oxidok, hidroxidok [4].

Mivel a dolgozat a talajt, mint természetes adszorbenst vizsgálja, lényeges az ásványi anyagok méret szerinti csoportosítása. Ebből a szempontból a szemcseméret és az adszorbens fajlagos felülete között fordított arányosság mutatkozik. Ennek alapján a kisebb szemcseátmérővel rendelkező ásványi anyagok felületén lényegesen nagyobb mennyiségű anyag halmozódhat fel adott tömeg/térfogategységre vonatkoztatva.

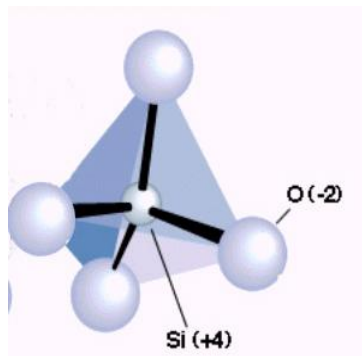
A talajszemcsék mérete között folyamatos az átmenet, míg a fizikai tulajdonságok ugrásszerűen változnak, ezért fontos az adott mérettartományba eső szemcsecsoportok (frakciók) ismerete (ld. 1. Táblázat).

1. Táblázat: A talaj szemcsefrakcióinak méret szerinti csoportosítása

Mérettartomány [mm]	Megnevezés
> 2	kő, kavics
2 - 0,02	homok
0,02 - 0,002	por, iszap
< 0,002	agyag

2.1.3.2. A szilikátok

A szilikátok és egyben az ásványok, valamint kőzetek sokféleségének alapját az Si-O-Si kötés jellemzi, mely a szilícium atom körül tetraédres alakban elhelyezkedő négy oxigénatomot jelent. A szilikátok rendkívüli változatossága abban rejlik, hogy az említett oxigén atomok képesek akár egy másik központi szilícium atommal, akár egy – a vegyértékét lekötő – kationnal kötést kialakítani, így a számba vehető variációk száma igen nagy. A SiO_4 -tetraéderek összekapcsolódásának száma és formája – ezáltal a kialakult rács típus – szerint megkülönböztetünk sziget-, lánc-, szalag-, térrácsos- és rétegszilikátokat. Egy SiO_4 -tetraédert az 1. ábra szemléltet.



1. ábra: SiO_4 tetraéder

A szilícium-oxidok közül kiemelendő a kvarc (SiO_2), mivel ez az egyik legelterjedtebb ásvány a földkéregben, ezáltal meghatározó összetevő különböző talajtípusokban.

A kvarc kristályos anyag, az említett Si-O-Si kötéseknek köszönhetően térhálós szerkezetű, ahol a szilíciumatomok tetraédes irányban kovalens kötéssel négy oxigén atomhoz kapcsolódnak. Az így kialakított szerkezetben minden egyes oxigénatom kovalens kötéssel kapcsolódik két szilícium atomhoz tiszta kvarc esetén. Tiszta formában fehér színű, viszont gyakran szennyeződik különféle anyagokkal, amelyek nagyon könnyen megszínezik. Ennek köszönhetően a kvarc egyike a legszínesebb ásványoknak. A fizikai és kémiai hatásokkal – így a mállással – szemben kifejezetten ellenálló. Nemcsak a homoktalajok fő összetevője, de a különböző iparágak (kerámia, elektronika) is előszeretettel használják alapanyagként [1] [3].

2.1.3.3. Az agyagásványok

Az agyagásványok fontos alkotói a talajnak, a lejátszódó adszorpciós és ioncsere-folyamatok tekintetében, emellett nem hanyagolható el a fizikai-kémiai tulajdonságokra gyakorolt hatásuk sem. Származásukat tekintve primer szilikátokból kialakult szekunder agyagásványok. A jellemző szemcseméretet tekintve a 0,002 mm-nél kisebb mérettartományba tartoznak, így nem csupán a talajban meghatározóak, hanem a felszíni vizek üledékében, illetve a vizek lebegőanyagának jellegzetes alkotói. Szerkezetük alapján a rétegrácsos ásványok közé sorolhatóak. Csoportosításuk a különböző rétegek elhelyezkedése alapján történik.

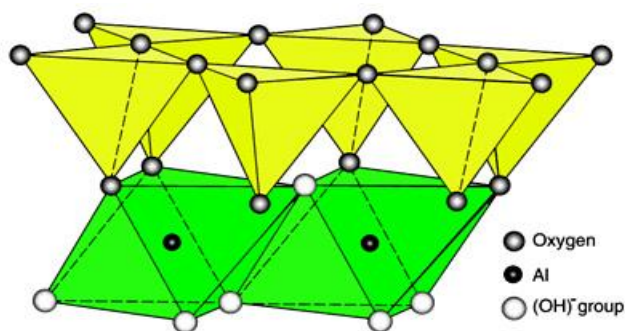
A szerkezetek kialakításáért felelős rétegek két fajtáját tudjuk megkülönböztetni:

- **T réteg**

A szilícium központi atommal rendelkező tetraédes szerkezeti egységekből felépülő *T réteg*, a szilikátokra jellemző SiO_4 -tetraéderek alkotnak olyan formában, hogy a tetraédereket egy közös oxigénatom köti össze, amely a tetraéder alaplapján található. Így alakulhat ki egy kétdimenziós hálózat, mely egy egybefüggő lapot alkot. Jellegzetessége, hogy a tetraéder csúcsán elhelyezkedő oxigénatom egy lekötetlen töltéssel rendelkezik, amivel kötések kialakítására képes. Ebből következik, hogy az O-Si-O réteg egyik – az alaplappal ellentétes – oldala összefüggő kötő felületet képez. A T réteget a 2. ábrán a sárga színnel jelölt tetraéderek alkotják.

- **O réteg**

Az előbb leírt SiO_4 tetraédereket oktaéderekből álló *O réteg* köti össze, mely központi atomja valamilyen kation. Amennyiben ez a kation két vegyértékű (Fe^{2+} , Mg^{2+}), akkor trioktaéderekről, amennyiben három vegyértékű (Fe^{3+} , Al^{3+}), akkor dioktaéderekről beszélünk. Az alumínium központi atommal rendelkező O réteg a 2. ábrán zöld színnel jelölt oktaéderek alkotják.



2. ábra: A TO réteg (sárga tetraéderek: T réteg; zöld oktaéderek: O réteg)

Az előbb leírtak alapján a rétegrácsos agyagásványokat 4 csoportba sorolhatjuk:

- **TO típusú agyagásványok**

A csoport jellegzetes ásványa a kaolinit, amely alapján gyakran kaolinit csoportként is emlegetik. Az O réteg központi atomja az alumínium-ion, így a réteg szabályos dioktaéderekből épül fel, ahol az alumínium-ionok mindig ugyanazokat a centrális helyeket töltik be.

Az O rétegben elhelyezkedő oxigénionok a tetraéder központi atomjával is kötésben állnak. Ezáltal a két réteg kapcsolatát biztosítják, amit a van der Waals erőkön kívül H-hidak is erősítenek.

- **TOT típusú agyagásványok**

A csoport jellegzetes „tisztá” tagjai a pirofillit és a talk. A szerkezet lényegében egy O réteg által összefogott két T réteget takar. A tetraéderek és oktaéderek központi atomja esetén gyakori az üres helyek kialakulása, illetve az eltérő vegyértékű ionok közötti izomorf helyettesítés, aminek köszönhetően a kialakuló rétegkomplexumok jelentős negatív töltéssel rendelkezhetnek.

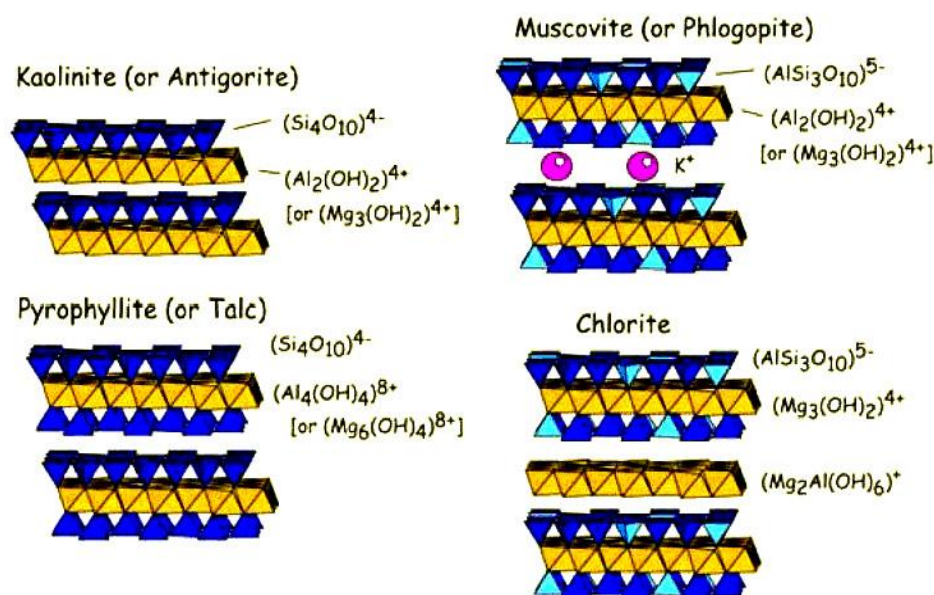
- **TOT-c-TOT típusú agyagásványok**

Bizonyos szempontból a TOT típus alcsoportja. Jellemzője, hogy a TOT rétegkomplexumok közé nagyobb mennyiségű víz halmozódhat fel és viszonylag könnyen lecserélhető kationok épülhetnek be. Az ilyen típusú ásványokra jó példa a muszkovit, melyben a TOT rétegek között kálium-ion kötődik meg.

- **TOT-O-TOT típusú agyagásványok**

A típust más néven klorit csoportnak is nevezik. A TOT rétegek közé egy teljesen önálló, alumínium-hidroxid vagy magnézium-hidroxid tetraéderekből (vagy ezek keverékéből) álló réteg épül be, mely képes kompenzálni a T rétegek lecserélt ionjai vagy üres helyei következtében létrejövő negatív töltést. A TOT és O rétegeket elektrosztatikus erők és H-hidak tartják össze. Mind a TOT rétegkomplexum T rétegeiben, mind az összekötő O rétegben a központi atomok helyét betölthetik kettes és hármas vegyértékű kationok, ami alapján trioktaéderes vagy dioktaéderes kloritokról beszélhetünk.

A leírt típusokat példákon keresztül a 3. ábra mutatja be.



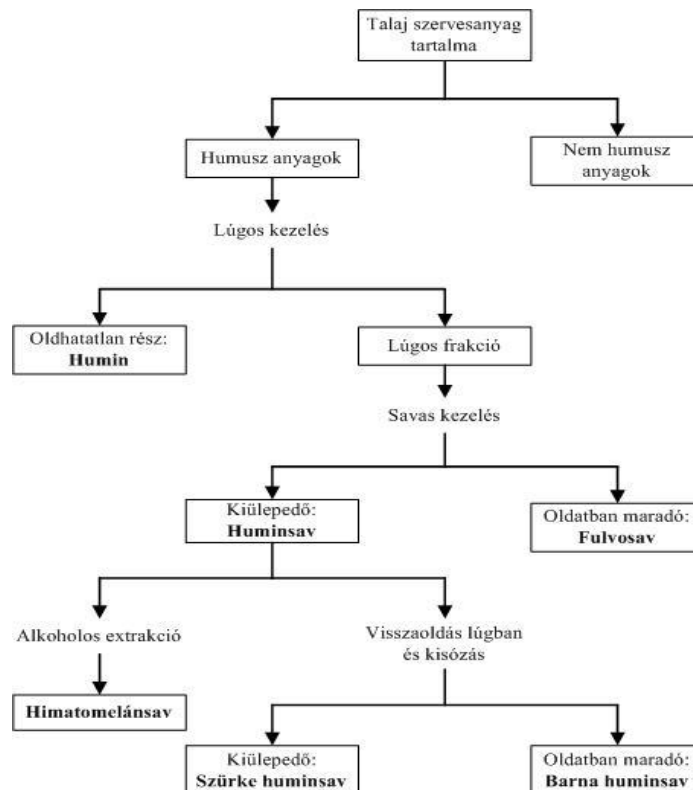
3. ábra: A rétegrácsos agyagásványok jellemző szerkezetei

2.1.4. A talaj szerves összetevői

A szerves összetevők a kémiai legaktívabb részét képezik a talajnak. Nem csupán az élőlények számára esszenciális elemek (C, N, P, S) tárolását végzik, hanem elősegítik a jó talajszerkezetet, hatással vannak a talaj víz-, és hőháztartására, a talaj kationcserélő- és pH puffer-kapacitásának forrásaira, és elősegítik a jó víz-levegő kapcsolatot is [5].

Alkotóit tekintve rendkívül sokfajta molekulából épül fel, melyek egyik részét az elhalt növények és állatok bomlásából keletkező ismert vegyületek, másik részét ezek átalakulásából és összekapcsolódásából keletkező, nagyrészt ismeretlen, specifikus szerves vegyületek alkotják.

Ezáltal megkülönböztethetünk nem specifikus szerves vegyületeket, amelyek a bomlási reakciókból egyértelműen levezethetőek (szénhidrátok, szerves nitrogén és foszforvegyületek, organikus alifás savak és lignin), illetve specifikus szerves vegyületeket. Ezekre célszerűbb a vegyületcsoport kifejezést alkalmazni. Bizonyos szintű azonosításuk, illetve elválasztásuk talajoldatból történő, többlépcsős feltárással/extrakcióval (4. ábra) végezhető el. Az extrakció során savas és lúgos kezelés hatására a hasonló viselkedésű vegyületek az egyes lépésekben kinyerhetők, ezeket összefoglaló néven humuszanyagoknak hívjuk.



4. ábra: A humuszanyagok szétválasztása

2.1.4.1. A humuszanyagok

A humuszanyagok rendkívül változatos felépítésű, méretű és alakú polimerek. Éppen ennek a változatosságnak köszönhetően összetételük a mai napig nem ismert teljesen, és mivel a savas vagy lúgos közegre igen érzékenyek, az előbb említett feltárási módszer alatt a szerkezetük részben átalakul. Az eddigi ismeretek alapján a humuszanyagokról elmondható, hogy a természet élő szén ciklusából kikerülő szerves molekulák véletlenszerű halmazából képződő, kémiai heterogén összetételű, funkciós csoportokban gazdag, természetes makromolekuláris anyagok, amelyek a szervesanyag-mineralizáció köztes termékeinek tekinthetők. A humuszanyagoknak jelentős környezetvédelmi szerepük van az adszorpciós- és pufferképességben és a kelátképzésben (nehézfémek) [6].

A kioldási vizsgálat eredményei alapján a humuszanyagokat három nagy csoportba soroljuk:

- **Humin:**

Az extrakció első lépését követően kiválnak, mivel mind lúgban, mind pedig savban nagyfokú oldhatatlansággal rendelkeznek. Ez a legkevésbé ismert vegyületcsoport, melyek erősen kötődnek a talaj szerves komponenseihez.

- **Huminsavak:**

Lúgban jól oldódnak, míg savban kicsapódnak. Mai ismereteink szerint a huminsavak kémiai többszörösen szubsztituált poliaromás, heterociklusos makromolekulák, ahol a ciklusos struktúrákat alifás szénláncok kapcsolják össze [7]. Mind komplexképző, mind kelátképző tulajdonsággal rendelkeznek. Molekulatömegük 5000 - 100.000 Dalton, átlagos összetételük: 56% szén, 36% oxigén, 4% nitrogén. Gyengén savas természetű vegyületek a rajtuk lévő R-COOH csoportoknak köszönhetően [1] [4].

- **Fulvosavak:**

Lúgban és savban is jól oldódó, savas karakterű anyagok. Viszonylag kis molekulájú, világossárga vagy vörössárga színű vegyületek alkotják. Molekulatömegük 2000 Dalton körüli, összetételük: szén 40-52%, hidrogén 4-6%, oxigén 40-48%, nitrogén 2-6%. Jelentős adszorpciós képességgel bírnak. Jellemzően redukáló, könnyen oxidáló anyagok [1] [4].

2.1.5. A talajkolloidok

Kolloidokról olyan rendszerek esetén beszélünk, amikor a szilárd fázis 500 és 1 nm közé eső határfelületeket tartalmazó részecskékből épül fel, és ezek a részecskék rendkívül finom eloszlásban, diszpergálva találhatóak meg a folyadékfázisban. Ez talajkolloidok esetén <0,002 mm, azaz <2000 nm-es szemcseátmérőjű tartománynak felel meg. A kolloidok viselkedése máig sem tisztázott pontosan, tulajdonságaik meghatározóak a talajban, hiszen a talaj legreaktívabb részét képezik.

Fontos megemlíteni, hogy a talajkolloid fogalom nem összetételbeli, hanem mérettartománybeli elkülönítést jelent, mivel a talajkolloidokban ugyanúgy megtalálhatóak a szerves anyagok, mint a szerves anyagok az említett szemcseméret-tartományban. A komponensek kapcsolatát jellemzi, hogy gyakorta a szerves anyagok felületéhez adszorbeáló humuszanyagok (organominerális) komplexként vannak jelen. Az így kialakuló komplexek megváltozott felületi tulajdonságokkal rendelkeznek, ennek következtében átalakulnak a részecske-részecske kölcsönhatások. Ezen folyamatok hatására stabil kolloid alakul ki [8] [9].

Míg a talajok fajlagos felülete néhány m^2/g és $400\text{-}500 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik, addig a talajkolloidok jellemzően nagyobb, $800\text{-}900 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felülettel rendelkeznek, ezáltal a felületi és határfelületi jelenségek meghatározó szereplői [10.]

2.1.6. A genetikai talajszintek

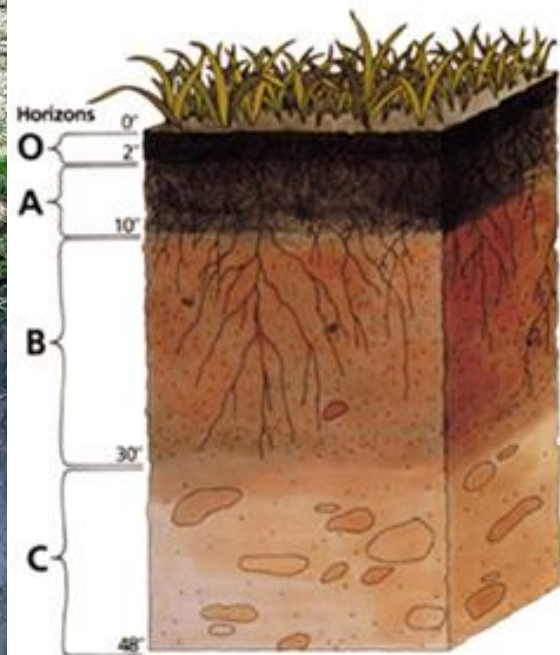
A talajokban a talajképző tényezők hatására általában jól elkülönülő rétegek, úgynevezett talajszintek alakulnak ki. Ezek a szintek eltérő összetétellel rendelkeznek bizonyos talajalkotókból, amely a hosszú időn keresztül kialakult anyag felhalmozódási és anyagfogyási folyamatoknak köszönhető. Az egyes talajtípusok jellemző talajszintekkel rendelkeznek, amelyek segítenek a talajtípus meghatározásában. Az UNESCO-FAO által kidolgozott talajosztályozási rendszer részeként megkülönböztethetjük a FAO-osztályozásban használt talajtípusokat:

- H vagy O szint: szervesanyagban rendkívül gazdag (>20%), amely főleg el nem bomlott szerves anyagok akkumulációjával jön létre száraz (O) vagy nedves (H) közegben
- A szint: felszíni talajszint, mely sok lebomlott szervesanyagot tartalmaz.
- E szint: világos kilúgozási szint, amely kevesebb szerves összetevőt tartalmaz, mint az alatta vagy a fölötte lévő szintek. (A, O, vagy H szint alatt helyezkedik el.)
- B szint: a felszín alatti felhalmozódási szint, amely kialakulhat a szervesanyag, az agyag vagy a vas lemosódásának következtében vagy az alapkőzet átalakulásával.
- C szint: talajképző kőzet.
- R szint: kemény, nem mállott kőzet[5].

Egy talajszelvény jellemző felépítését az 5. a) és b) ábrák reprezentálják.



a)



b)

5. a), b) ábrák: A talaj különböző szintjei

2.2. Az adszorpció jelensége

Az adszorpció gáz-, gőz-, vagy folyadék halmazállapotú atomok és molekulák a két fázis közötti határfelületen történő felhalmozódását, megkötődését jelenti, mely számos egyensúlyi határfelületi folyamat eredőjeként alakul ki. Az adszorpció oka, hogy a felület részecskéinek erőtere a felületre merőlegesen nem kiegyensúlyozott, ezáltal képes egy másik fázis molekuláival különböző típusú kölcsönhatásokba lépni [11] [12].

Azt az anyagot, aminek a határfelületén a másik anyag részecskéi adszorbeálódnak, *adszorbensnek* nevezzük, mely leggyakrabban szilárd, esetleg folyadék halmazállapotú. A határfelületen felhalmozódó komponenst *adszorptívumnak* hívjuk, mely általában gáz vagy folyadék fázisú. Az adszorbens és az adszorptívum együttese alkotja az *adszorbeátumot* [11] [12] [13].

Mivel az adszorpció fázis rendezettebb, mint a felette lévő gáz vagy folyadékfázis, így az adszorbeátum entrópiája kisebb, mint az adszorptívumé. A kialakuló egyensúlyi folyamat önként lejátsszódik és negatív entrópiaváltozással jár, aminek következtében az entalpiaváltozás is negatív előjelű, tehát az adszorpció exoterm folyamat. A folyamat során felszabaduló hőt *adszorpció hő*nek nevezzük [13].

Az adszorpció két típusát szokás megkülönböztetni a felületi erők jellege és az adszorpció kölcsönhatás erőssége alapján, így beszélhetünk fizikai adszorpcióról (*fizizsorpció*) illetve kémiai adszorpcióról (*kemisorpció*) [11] [12].

2.2.1. Fizikai és kémiai adszorpció

A *fizikai adszorpció* során a felület és a részecskék között fizikai kölcsönhatás jön létre, amely a van der Waals erők (elektrosztatikus, dipólus és diszperziós erők) révén létesül. Ebből kifolyólag a *fizizsorpció* során kémiai reakció nem játszódik le. Az adszorpció hő nagyságát tekintve a kondenzációs tartományába esik, mértéke 8-20 kJ/mol, felszabadulása nem igényel aktiválási energiát.

A fizikai adszorpció egyensúlyra vezető folyamat, ahol az egyensúly dinamikus természetű, azaz az adszorbeált felületi réteg és a gáz-, vagy folyadékréteg között állandó anyagcsere zajlik, amely során a felületen nemcsak egy, hanem több atom- vagy molekularéteg is kialakulhat.

A fizikai adszorpció további jellemzője, hogy nem specifikus, vagyis az aktív felületen nemcsak egy bizonyos fajta részecske tud megkötődni. Ezek a részecskék a felületen delokalizáltak, vagyis képesek elmozdulni.

A fizikai adszorpció egyensúlyi folyamatában fellép az adszorpcióval ellentétes reakció, a *deszorpció*, amikor az adszorptívum koncentrációjának vagy parciális nyomásának a csökkenése miatt részecskék válnak le a felületről. Az adszorpció egyensúly akkor áll be, amikor a két folyamat sebessége egyenlővé válik egymással [11] [12].

A *kemisorpció* lényeges eltérése a fizikai adszorpciótól, hogy az adszorbeálódó részecskék kémiai (általában kovalens) kötést létesítenek az adszorbens felületével, ezáltal a folyamat nem vezet dinamikus egyensúlyra. A részecskék tartózkodási ideje jóval nagyobb, mint a fizikai adszorpció esetén, sőt akár örök érvényű is lehet felületi komplex képződése esetén, így ebben az esetben a deszorpció folyamat lényegesen visszaszorul.

A *kemisorpció* során felszabaduló hő mennyisége 40-400 kJ/mol. A folyamat lejátsszódásához aktiválási energia szükséges, emiatt nagyobb hőmérsékletet és több időt igényel a *fizizsorpciónál*. A *kemisorpció* további jellemzője, hogy bizonyos anyagokra szelektív és a folyamat során csupán monomolekuláris adszorptívumréteg jön létre. Az

adszorbeálódott részecskék helyzete a kialakult kötés erőssége következtében kötött [11] [12].

2.2.2. Adszorpció híg oldatokból

A folyadékfázisból történő adszorpció lényegesen összetettebb határfelületi jelenségek eredőjeként alakul ki. Az adszorbens felülete ez esetben mindig teljesen borított, mivel az oldatból mind az oldószer, mind az oldott anyagok felhalmozódhatnak, emellett a felületi erőhatások következtében megváltozik a határfelületi fázisban a komponensek aránya a vele egyensúlyban lévő folyadék halmazállapotú tömbfázishoz képest.

Ebből kifolyólag az adszorpciós viszonyok bonyolultabbak, mint gázfázisból történő adszorpció esetén. Egyszerűsödhet a folyamat abban az esetben, ha az oldat egyik komponense (lehetőleg az oldószer) nem, vagy csak nagyon kis mennyiségben képes megkötődni az adszorbens felületén, így nem alakul ki kompetitív gátlás az oldott komponensekre a lényegesen nagyobb mennyiségben jelenlevő oldószerrel szemben. Ennek legegyszerűbb formája híg oldatok esetén fordul elő, a már említett olyan adszorbens jelenlétében, amelyen az oldószer nehezen adszorbeálódik.

Folyadékfázisból bekövetkező adszorpció esetében a folyamatot az egyensúlyi koncentráció, az adszorbeált mennyiség és a hőmérséklet határozza meg. Állandó hőmérsékleten, így a gázokhoz hasonlóan, felvehetőek az adszorpciós izotermák [13].

Híg oldatok esetén az egységnyi (1 g) adszorbensen adszorbeált anyagmennyiség az (1) egyenlettel számítható ki:

$$\frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} = q \quad (1)$$

ahol: c_0 : a vizsgálandó oldat kezdeti koncentrációja [$\mu\text{mol/L}$]

c : a vizsgálandó oldat meghatározott egyensúlyi koncentrációja [$\mu\text{mol/L}$]

V : a vizsgálandó oldat térfogata [L]

q : a fajlagos adszorbeált anyagmennyiség [$\mu\text{mol/g}$ adszorbens]

m : az adszorbens tömege [g]

2.2.3. Adszorpciós izotermaegyenletek

Az adszorpciós izotermaegyenletek meghatározására több elmélet is született, melyek bizonyos szintű egyszerűsítéseket alkalmaznak a matematikai modell megalkotásához. Ebből kifolyólag a modelleknek megfelelő egyenletek gyakran csak a görbe egyes szakaszára jellemzőek.

2.2.3.1. A Freundlich-izoterma

Freundlich tapasztalati alapján az általa megalkotott izotermaegyenlete (2) az alábbi összefüggéssel adható meg [13]:

$$q = k \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad n > 1 \quad (2)$$

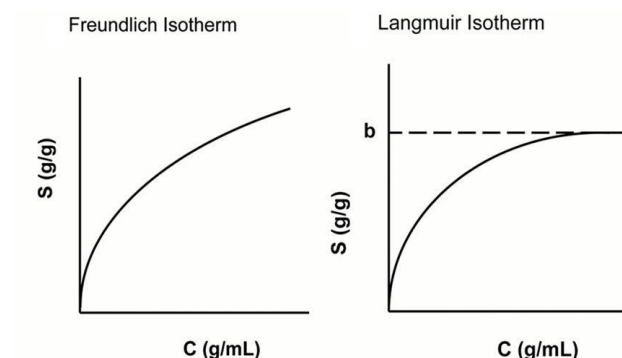
ahol q : fajlagos adszorbeált mennyiség [$\mu\text{mol/g}$]

k ; $\frac{1}{n}$: adott adszorbens párra jellemző, hőmérséklettől függő állandók

c : egyensúlyi oldatkoncentráció [$\mu\text{mol/L}$]

Az egyenlet a telítési típusú izotermák középső, nem túl hirtelen áthajló szakaszára ad kielégítő leírást. Szemléltetésére a 6. ábra szolgál, mely már a Langmuir által

megfogalmazott izoterma alakját is reprezentálja (vö. 2.2.3.2. fejezet).



6. ábra: Freundlich és Langmuir izotermák

2.2.3.2. A Langmuir izoterma

Az adszorpciós izotermák jellemzésére Langmuir kikötéseket tett, és ezeknek megfelelően írta le matematikai modelljét. A kikötések alapján az adszorpció az aktív helyeken történik, amelyek egyenértékűek (energetikailag homogének), a kialakult adszorpciós réteg monomolekuláris [13].

A leírt peremfeltételek alapján meghatározott izotermaegyenlet (3) jól alkalmazható természetes adszorbenseken is híg oldatból történő adszorpció esetén.

$$q = \frac{q_T \cdot K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (3)$$

ahol: **q**: fajlagos adszorbeált mennyiség [$\mu\text{mol/g}$]

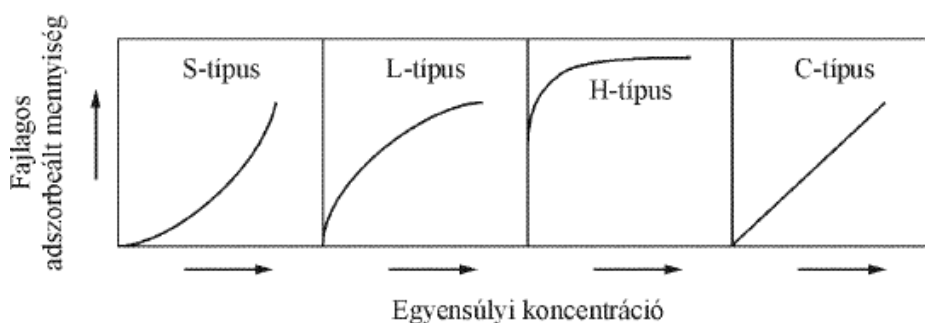
K: Langmuir – állandó [$\text{L}/\mu\text{mol}$]

q_T: monomolekulás adszorpciós kapacitás [$\mu\text{mol/g}$ adszorbens]

c: az oldat egyensúlyi koncentrációja [$\mu\text{mol/L}$] [13].

A gyakorlatban a kompetícióra tett egyszerűsítés legtöbbször nem érvényesül, így számolnunk kell az oldószer, illetve többkomponensű elegy esetén a komponensek adszorpciójának lehetőségével [12].

A híg oldatokból történő adszorpciós izotermák meghatározásával Giles és munkatársai foglalkoztak, akik négy típust különítettek meg az izotermák kezdeti szakaszának alapján. Az S-, L-, H- és C- típusú izotermákat a 7. ábra mutatja be.



7. ábra: A Giles és munkatársai által meghatározott izoterma típusok

A Giles és munkatársai által végzett kutatások szerint az izotermák alakja utalhat az adszorpció mechanizmusára, míg a besorolásuk megadja az adszorbenshez való kötődés affinitását. Ezek alapján a különböző izotermatípusokhoz a következő jellemzők érvényesek:

- **S típus:**

S-típus esetén erős versengést lehet feltételezni az adszorbívum és az oldószer között. Az adszorbívum kis felületen érintkezik az adszorbenssel, ami következtében a kialakult réteg szabályos.

- **L típus („Langmuir”-típus):**

L típus esetén nincs erős versengés az oldószer és az adszorbívum között. A kezdeti megkötődések könnyen lezajlanak, és azt követően az adszorbens felülete fokozatosan telítődik.

- **H típus („high affinity”):**

A H típus kezdeti nagy mennyiségű megkötődést jelent. Az adszorbívum molekulái gyorsan fogynak az oldatból, amiből kifolyólag a felület gyorsan telítődik, és a görbe vízszintessé válik. Ebben a tartományban állandónak tekinthető az adszorbeált mennyiség. Ez a típus főként az ioncserére képes anyagokra jellemző.

- **C típus („constant partition”):**

C típus esetén az adszorbívum oldószer és a felület közötti megoszlása állandó. Ebben az esetben minél több részecske adszorbeálódik, annál több kötőhely alakul ki. [8]

2.2.3.3. Többlépcsős izotermaegyenlet

A többlépcsős izotermaegyenletet Czinkota és munkatársai fogalmazták meg a vizes fázisban oldott hidrophil és hidrophób molekularésszel is rendelkező (analógia a felületaktív anyagokkal) adszorbívumra vonatkozóan. Ebben az esetben a molekuláknak energetikailag kedvezőbb, ha a hidrophób molekularész és a víz közötti kölcsönhatások minimálisra csökkennek, azaz az apoláris felületek a vizet kizárva kötődnek egymáshoz. Ez a hidrophób kölcsönhatás lényege, miszerint az adszorbívum molekulák egymáshoz jobban kötődnek, asszociátumokat hoznak létre. Ha bizonyos kritikus határkoncentráció felett asszociátumok képződését tételezzük fel, valamint több eltérő affinitású és adszorpciós kapacitású kötőhelyet különböztetünk meg, akkor konszekutív adszorpciós egyensúlyi egyenletek (amely analóg a komplexképződési egyensúlyokkal) felírásával és az adszorpciós kötőhelyekre vonatkozó mérlegegyenletek segítségével a (4) adszorpciós egyenlet vezethető le. Az egyenlet jól alkalmazható különböző szerkezetű szerves molekulák többlépcsős izotermáinak környezeti és egyéb kolloid rendszerekben történő leírására is [8], [14].

$$q = \sum_{i=1}^s \left\{ \frac{q_{Ti} \cdot K_i \cdot (c - b_i + |c - b_i|)^{n_i}}{2n_i + K_i \cdot (c - b_i + |c - b_i|)^{n_i}} \right\} \quad (4)$$

ahol: q: a fajlagos adszorbeált mennyiség [μmol/g]

c: egyensúlyi koncentráció [μmol/L]

q_{Ti}: a kötőhelyek adszorpciós kapacitása [μmol/g]

K_i: az adott kötőhely adszorpciós aktivitását jellemző egyensúlyi állandók [(L/μmol)^{n_i}]

b_i: az i-edik lépcsőre jellemző kritikus adszorbívum koncentráció [μmol/L]

n_i: az i-edik lépcsőszakaszt jellemző átlagos asszociációfok

s: a lépcsők száma

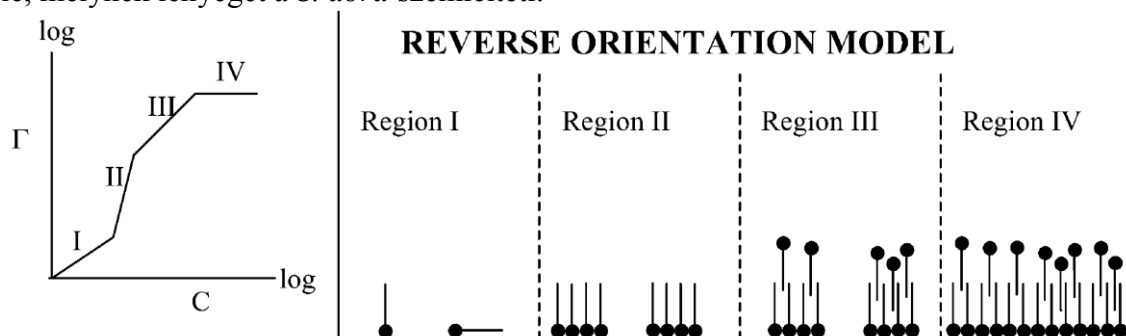
Ha a rendszerben nincs kritikus koncentrációhatár, akkor $b=0$. Ha egy bizonyos koncentrációhatár fölött kialakulnak hidrofób asszociátumok, akkor $b>0$, és a transzformált változó automatikusan beviszi az asszociátumok koncentrációját az egyenletbe. A modell nem tesz különbséget abban, hogy az asszociátumok előbb keletkeznek és utána adszorbeálódnak, vagy pedig az adszorbeálódott molekulák alakítanak ki asszociátumokat. A $b=0$ és $n>1$ teljesülése azonban a felület és az adszorptívum kölcsönhatása következtében kialakuló felületi komplexre utal, tehát ekkor csak a felületen alakulnak ki asszociátumok [14][15].

2.2.4. Tenzidek adszorpciója

Tekintve, hogy a dolgozatom témáját elsősorban az ionos tenzidek alkotják, az adszorpció jellemzését elsősorban ezen adszorptívumok esetében foglalom össze.

Az ionos tenzidek viselkedésében az adszorpció során elsősorban az ionos töltés dominál. Amennyiben a felületaktív anyag a megfelelő ellenionos felülettel találkozik, rendkívül nagy affinitást mutat az adszorbens felé. Ennek megfelelően a meghatározható izoterma főként H (esetleg L) lefutást mutat. Az adszorpció jelensége a kezdeti szakaszban - összeálló ionpárok esetén - gyakorlatilag egy ioncsere reakcióval egyenértékű. Kitűnő példa erre a kationos tenzid megkötődése a természetes adszorbensek negatív felületén. Épp ebből az ioncsere reakcióból kifolyólag lehet korrelációt sejteni a kationos tenzid és az adszorbens kationcsere kapacitása (magyar szakirodalom: T-érték, angol szakirodalom: CEC) között.

Az ionos tenzidek adszorpciós mechanizmusát az ún. fordított orientációjú modell írja le, melynek lényegét a 8. ábra szemlélteti.



8. ábra: Ionos tenzidek fordított orientációs adszorpciós modellje [16]

A 8. ábrán jól látható, hogy az izoterma logaritmikus skálán van ábrázolva. Ez azért szükséges, mert a H-típusú izoterma (2.2.3.2. fejezet) kezdeti szakaszának változásait a normál skálán nem tudjuk értékelhetően követni. A logaritmizálást követően (amit sok esetben elegendő csupán az egyensúlyi koncentrációra megtenni) az izotermán négy különálló régiót különíthetünk el.

Az I. szakaszban az adszorpció befolyásoló tényezője elsősorban az elektrosztatikus kölcsönhatás. A molekulák csekély számukból kifolyólag elszórva helyezkednek el a felületen, így a közöttük lévő kölcsönhatás elenyésző. A II. szakaszban az egyre szaporodó tenzidmolekulák orientációra kényszerítik a szomszédos megkötődött molekulákat, aminek köszönhetően közel egységes felület alakul ki, amely a tenzid következtében töltésemlegesítésen esett át. Ebben a szakaszban, bár jelen vannak már különféle kölcsönhatások az adszorbeált anyag molekulái között, a molekulák még első sorban monomerek formájában vannak jelen. A III. szakaszban a folyadékfázisban jelen lévő nagy mennyiségű tenzidmolekulák kölcsönhatásba lépnek az adszorbeálódott molekulákkal, aminek következtében adszorbeálódott micellák alakulnak ki a felületen.

Az ellentétes orientációnak köszönhetően a felületen ebben a szakaszban elkezd kialakulni a tenzidre jellemző töltés egyenletes eloszlása. A IV. szakaszban ez az ellentétes adszorbeált tenzidréteg is záródik, aminek köszönhetően az izoterma telítődött részében gyakorlatilag egy ellentétes állású kettős tenzidréteget kell figyelembe vennünk [16].

3. Célkitűzés

A felületaktív anyagok mindennapi felhasználásuk következtében gyakran kerülnek ki a környezetbe. Szennyezésük első sorban a vízrendszereket és - főként a növényvédő szerek adalékanyagainak következtében - a különböző talajokat veszélyezteti. A kikerülő aszimmetrikusan poláris vegyület koncentrációjának megfelelően különböző mennyiségben és minőségben szór bele a természetes rendszerekbe. Kolloidkémiai tulajdonságainak köszönhetően mind a folyadék fázisban, mind a folyadék-szilárd fázis határfelületén jellegzetes változásokat hoz létre. Ezen változások – a koncentráció függvényében – a vizekben intenzív habzáshoz, micellaképződéshez, a talajokban a jellemző fizikai tulajdonságok (pl. vezetőképesség) vagy karakterisztikus kémiai tulajdonságok (hidrofil/hidrofób viselkedés) módosulásához vezethetnek.

A munka alapvető célja, hogy a bevezetésben említett TAMOP pályázatban vizsgált különböző talajok és talajalkotók örleményeinek - elsősorban fizikai jellegű - vizsgálataihoz meghatározzam azt a fajlagos tenzidmennyiséget, amellyel a talajt kezelve, a molekulák adszorpciójának köszönhetően kialakuló új réteg a felületnek hidrofób jelleget kölcsönöz. Ez a gyakorlatban annyit jelent, hogy az egyes adszorbensek adott mennyiségét mekkora tenzidtartalmú és mennyiségű oldattal kell kezelni ahhoz, hogy az adszorpció lejátszódását követően a felületaktív anyag mintegy víztaszító tulajdonsággal ruházza fel az adszorbenst.

A probléma megoldásához a különböző adszorbenseken adszorpciós izotermákat határoztam meg a vizsgálat tárgyát képező kationos CPC és anionos Supragil nevű anyagokkal. (Ez utóbbi korábbi kísérletek alapján szerkezetéből adódóan kapilláraktív anyag, azonban mérete miatt nem rendelkezik a felületaktív anyagokra jellemző CMC értékkel [17].) Figyelembe véve, hogy a talajok és alkotók örleményei az adszorpció tekintetében igen eltérően viselkednek, a munka másodlagos célja, hogy feltérképezzem azokat a kölcsönhatásokat, amelyek dominánsan meghatározzák az adszorpció mechanizmusát

4. Kísérletek bemutatása

Ebben a fejezetben az elvégzett kísérletek kivitelezésének módszerét, az alkalmazott analitikai eljárást, a vizsgált adszorbenseket és felületaktív anyagokat (mint adszorptívumokat) mutatom be. A dolgozat elkészítéséig a TAMOP pályázat adszorbensein csupán a CPC izotermáinak felvételére volt lehetőség. Ez alól kivételt képez a homok, amelyen mind a CPC, mind a Supragil izotermáját sikerült meghatározni. Ahhoz, hogy a Supragil adszorpciós viselkedése is jellemezhető legyen, egyéb adszorbenseken (különböző talajokon) korábban vizsgált izotermákat használtam fel. Az összehasonlíthatóság érdekében ezen talajok jellemző tulajdonságait is leírtam a következő fejezetben.

4.1 Adszorbensek jellemzése

Az adszorbensek jellemzését célzó vizsgálatok jelentős részét a pályázat korábbi munkái során elvégezték. A TAMOP pályázathoz tartozó minták ásványos összetétel meghatározását Balázs Réka végezte az MTA Geokémiai Kutatóintézetében (1112 Budapest, Budaörsi út 45.) Philips PW 1710 diffraktométeren röntgen-pordiffrakciós eljárással. A BET felület meghatározásokat dr. Kovács József végezte a Pannon Egyetem Környezetmérnöki Intézetében a Micromeritics-cég által gyártott ASAP 2000 analízátorral. A humuszanyag-tartalmat a Pannon Egyetem keszthelyi Georgikon Karán a Növénytermesztéstani és Talajtani Tanszék munkatársai Tyurin-szerű elven mérték, akárcsak a pH- és T-értékek vizsgálatait. Ezeket az eredményeket – a nagyszámú érték miatt – az **1. sz. „A TAMOP pályázat vizsgált talajainak jellemzői” c. melléklet** táblázatában tüntetem fel.

Külön ki kell emelnem a karcagi homokot, mivel ezen az adszorbensen mindkét anyag adszorpcióját vizsgáltam. A homokról rendelkezésre álló adatokat a **2. Táblázatban** foglalom össze.

2. Táblázat: Homok jellemző tulajdonságai

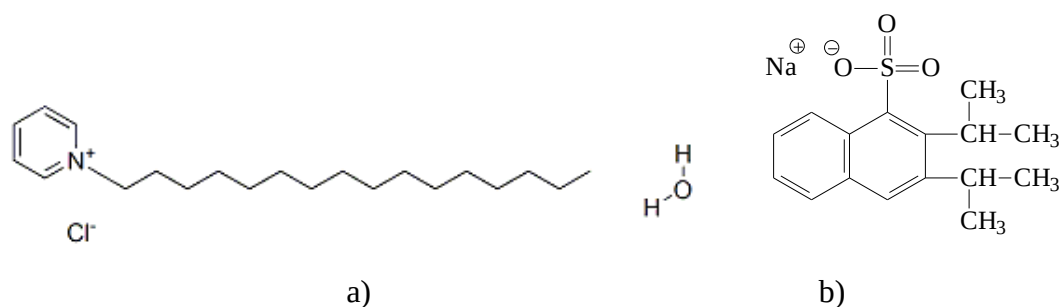
Típus	Homoktalaj
Származás	Karcag
Kvarc (%)	98.6
FBET m ² /g	0,49
Humuszanyag tartalom C %	0
pH	7.44
T-érték [mg e. é/100 g]	0.71

Az adszorbensek közül a löszről, a bentonitról és a kaolinról kevés jellemzőt tudtunk a dolgozat leadásáig meghatározni. A lösz jellemző ásványos összetételéről csupán jellemző átlagot tudunk (Stefanovits), amelynek alapján 40-45 % kvarc, 15-20 % földpát, 10-15 % csillám, 10-15 % kalcit és 10-15% agyagásvány jelenlétével számolhatunk. A bentonit közetörlemény, mely elsősorban (>80%) montmorillonitot tartalmaz. A felsorolt adszorbensekre BET felületet határoztattunk meg, melyek értékei rendre a következők: lösz: 11,27 m²/g; bentonit: 48,20 m²/g; kaolin: 32,29 m²/g.

A **Supragil**-al végzett korábbi kísérletek adszorbenseinek jellemzését a **2. sz. melléklet** táblázatában foglaltam össze.

4.2. Vizsgált aszimmetrikusan poláris molekulák jellemzése

A cetil-pirimidinium-kloridot a Sigma Aldrich Kft.-től szereztük be. A kationos tenzid elsősorban gyógyászati felhasználásáról ismert, baktériumölő és gombaölő tulajdonságainak megfelelően különböző gyógyszerek hatóanyaga vagy kozmetikumok adalékanyaga. A Supragil WP a RHODIA Geronazzo cég terméke. Felhasználási területe elsősorban a növényvédő szereknél jelentős, mint formázószer. A molekulák szerkezeti képletét a 9/a és 9/b ábrák, jellemző tulajdonságaikat a 3. Táblázat mutatja be.



9. ábra: a) Cetil-piridínium-klorid (CPC); b) Nátrium-diizopropil-naftil-szulfonát (Supragil WP) szerkezeti képlete

Mint azt a célkitűzésben megjegyeztem, a Supragil szerkezetéből adódóan hasonló a tenzidekhez, tehát kapilláráktív anyag, azonban korábbi mérések alapján mérete miatt nem rendelkezik a felületaktív anyagokra jellemző CMC értékkel [17]. Emiatt egészen pontosan csak az „aszimmetrikusan poláris” jelző igaz rá, de jelen dolgozatban az egyszerűbb megfogalmazás miatt a „tenzid” megnevezés alatt ezt a vegyületet is értjük.

3. Táblázat: A vizsgált adszorptívumok jellemző adatai

	CPC	Supragil WP
Molekulatömeg [g/mol]	358.01	314.37
CAS RN	[6004-24-6]	[1322-93-6]
Megjelenés	finom por	finom por
Sűrűség	0,37 kg/dm ³	0,4 kg/dm ³
Oldhatóság	vízben nagyon jól oldódik 50 g/L (20 °C)	vízben oldódik, szerves oldószerekben oldhatatlan
Toxikológia, orális LD ₅₀ (patkány)	200 mg/kg	1900 mg/kg
Funkció	detergens (kationos), fertőtlenítő, gombaölő	nedvesítőszer (anionos)

4.3. Adszorpció kísérletek

Első lépésként 5,000 g mennyiségű szárított adszorbenst mértem lezáráható Erlenmeyer lombikokba. A beméréshez analitikai mérleget használtam, az analitikai pontossággal bemért mennyiséget minden minta esetén feljegyeztem. Ezt követően az adszorbensekre 5-5 mL mennyiségű desztillált vizet mértem. Az így előkészített mintákat 24 óráig duzzadni hagytam.

A pályázat adszorbenseivel végzett kísérletek során nem volt lehetőség pH vagy ionerősség beállítására, mivel a hozzáadott anyagok jelentősen torzíthatják a fizikai vizsgálatok eredményeit, amelyek előkészítése a cél. Emiatt az eredmények értékelésénél figyelembe kell venni, hogy a kísérletek körülményeit ezekkel a paraméterekkel nem definiálhattuk.

A következő nap a duzzasztott mintákra 45 mL - megfelelő koncentrációjú - oldatot mértem a sorszámoknak megfelelően. A koncentrációtartományt 1 – 100 mmol/L tenzid tartalomra határoztam meg, ahol az adszorbensek különböző tulajdonságait figyelembe véve (kationcserélő képesség, humuszanyag-tartalom) igyekeztem a tartományt az izoterma első lépcsőjéhez közelíteni. Emellett a fotometriás analízis elvégzéséhez 0 mg/L-es koncentrációjú (tenzidmentes, ún. vak) mintát is készítettem. A mérési sorozatokban az egyes koncentrációknak megfelelően három párhuzamos mintát készítettem.

A tenzidtartalmú oldatok rámerése után a mintákat 60 percig rázattam 150 perc⁻¹ fordulattal. A rázatást követően az adszorpció egyensúly beállása érdekében a mintákat 24 óráig állni hagytam.

Az egyensúly beállta után a mintákat 30 percig centrifugáltam 3000 fordulat/perc sebességgel. A felülúszót redős szűrőn szűrtem a vizes fázisban esetlegesen megmaradó szilárd részek eltávolítására. Mivel a szűrőpapír az oldatból megkötheti a meghatározandó molekulákat, emellett esetlegesen szemmel nem látható mikroszennyezőket tartalmazhat, a szűrlet első 10 mL-ét kiöntöttem. A szűrlet maradékát lezáráható lombikokban fogtam fel, majd az így előkészített mintákkal a következő nap elvégeztem az analitikai vizsgálatokat.

4.4. UV-VIS spektroszkópia

4.4.1. A mérés elve

Az ultraibolya és a látható tartományba (200-800 nm-es alkalmazási tartomány) eső sugárzás elnyelése a molekulák kötőelektronjainak gerjesztődésével magyarázható. Ennek következtében a vizsgált mintában lévő kötéstípus és az adott hullámhosszon felvett abszorbancia-érték között összefüggés mutatkozik, ami által az abszorbeáló funkciós csoportot tartalmazó vegyület mennyiségi analízise elvégezhető.

Az energiaelnyelési folyamatokban a több atomhoz tartozó kötőelektronok, vagy bizonyos atomok esetében (oxigén, nitrogén) olyan elektronok vesznek részt, amelyek az atomokhoz közel helyezkednek el. Az energiaelnyelésért felelős funkciós csoportokat kromofór csoportoknak hívjuk.

Az UV-VIS spektroszkópia egy széles körben elterjedt, tipikus analitikai módszer, amely kromofór csoportot tartalmazó szerves és szervetlen anyagok mennyiségi meghatározására egyaránt alkalmas [8]. A mérés relatív hibája 1-3%, kimutatási határa $10^{-4} - 10^{-6}$ mol/dm³.

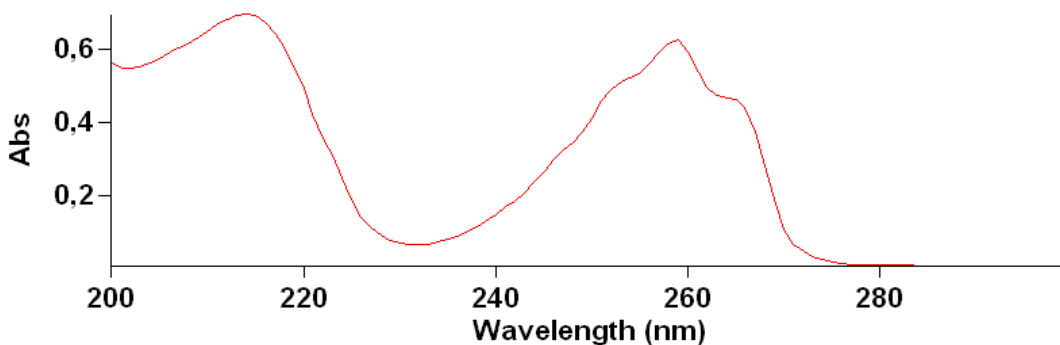
A koncentráció és az abszorbancia közötti összefüggést a Lambert-Beer törvény (5) írja le, amely egy bizonyos koncentráció-tartományban egyenes arányosságot határoz meg a vizsgált molekula abszorbanciája és a mintában jelenlévő koncentrációja között.

$$A = \lg I_0/I = \varepsilon c b \quad (5)$$

ahol: **A** az abszorbancia
I₀ a beeső fény intenzitása
I a mintát elhagyó fény intenzitása
ε a moláris abszorpciós koefficiens
c a koncentráció (mol/L)
b az oldatréteg vastagsága

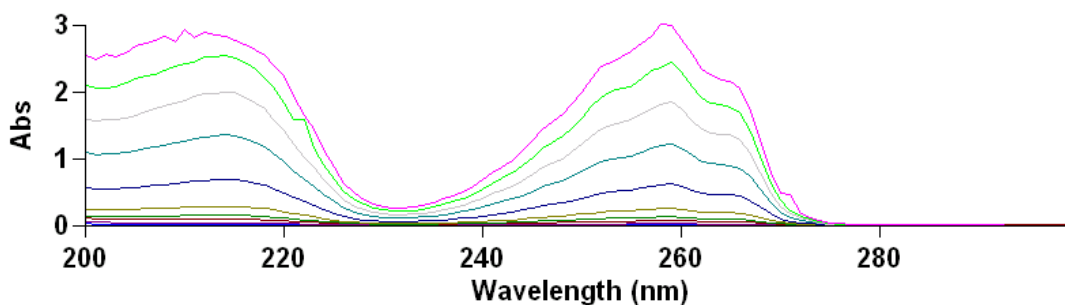
4.4.1. CPC analízis

Az egyensúlyi koncentráció meghatározásához a vonatkozó szakirodalomban, mint kationos tenzidre, elsősorban kétfázisú titrálásra és ionkromatográfias módszerekre vonatkozólag találtam háttéranyagot. A titrálást a színreakciós indikátor (metilénkék) alkalmazása végett nem tekintettem kellőképpen pontosnak, ionkromatográfias berendezés viszont nem állt a rendelkezésemre az analízis elvégzéséhez. Mindezek miatt az egyensúlyi koncentráció direkt méréséhez a molekulában található nitrogéntartalmú aromás gyűrű UV elnyelését használtam ki, amelyre irodalmi hivatkozás is utal [18]. A méréseket a Pannon Egyetem Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszékén végeztem, a rendelkezésre álló Varian Cary 50 UV-VIS spektrofotométer segítségével. A tenzid spektrumán 214 nm-en és 259 nm-en jelentkeztek csúcsok, ahol az előbbi vélhetőleg a C-N kötés, az utóbbit pedig az aromás gyűrű okozza. (10. ábra) Mivel a humuszanyagok abszorbanciája a 200-230 nm-es tartományban igen jelentős, a tenzid koncentrációjának meghatározásához a 259 nm-t választottam. A 10. ábrán jól látható, hogy a 259 nm-es csúcs mellett mindkét oldalról egy-egy váll is megjelenik a spektrumon, amely szintén jellegzetesen a **CPC**-hez köthető.

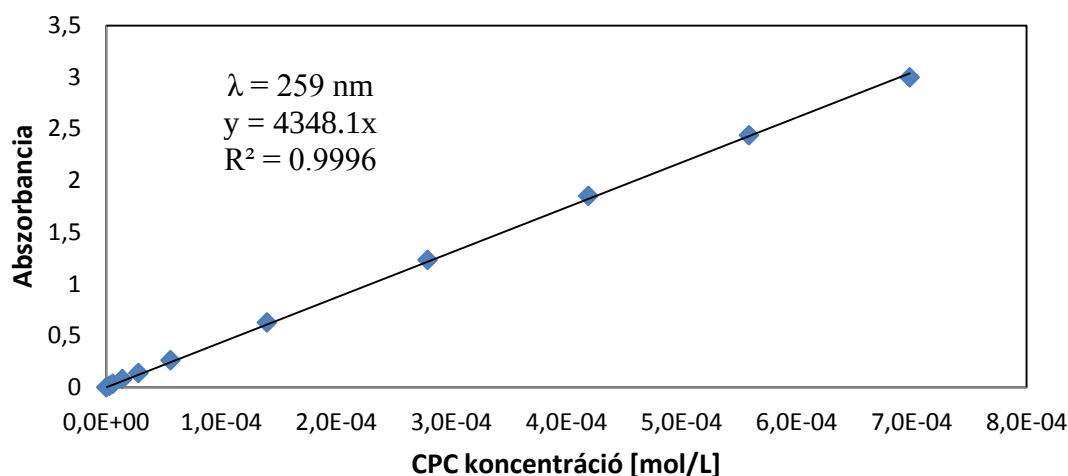


10. ábra: 50 mg/l CPC oldat spektruma

Ezt követően meghatároztam azt a koncentrációtartományt, ahol az analízist elvégezhetem. Ezen a tartományon kerestem a tenzid koncentráció és az abszorbancia közötti lineáris összefüggést (Lambert-Beer tartomány). A méréseket és azok eredményét a 11. és 12. ábra mutatja be.



11. ábra: Lambert-Beer tartomány meghatározásához mért CPC oldatok ($5 < c < 250$ mg/L)



12. ábra: A meghatározott Lambert-Beer tartomány és az annak alapján készített analitikai mérőgörbe

A mérések alapján elmondható, hogy lineáris összefüggés a tenzid koncentrációja és a spektrumon látható abszorbancia között $2\text{--}250$ mg/L ($2,89 \cdot 10^{-5}$ – $6,98 \cdot 10^{-4}$ M) koncentráció tartományon jelentkezik. Mivel az adszorpció után kialakuló egyensúlyi koncentráció esetenként lényegesen nagyobb, a mintákat hígítani kell ahhoz, hogy az analízist el lehessen végezni. A mérések során 5-szörös, 10-szeres (vagy 100-szoros hígítást) alkalmaztam, szükség szerint. Látható, hogy az abszorbancia értéke ~ 3 -ig növekszik, ami lényegesen nagyobb az UV-VIS mérések gyakorlatában használt $0,1\text{--}0,9$ -es tartománynál. A nagyobb arányú hígítás elkerülése és a jól definiálható lineáris szakasz miatt viszont alkalmazható a nagyobb érték mindaddig, amíg a linearitás megmarad, illetve jelentősebb változások nem következnek be a vizsgált minta spektrumában.

A mérések során próbamérésekkel minden alkalommal megállapítottam a szükséges hígítási arányt úgy, hogy az abszorbancia értékek lehetőleg $0,5$ és $2,5$ közé essenek. Mivel ez a 12. ábrán látható kalibrációs görbének egy jól láthatóan egyenes szakasza, az esetlegesen bevitt hibát (túl alacsony vagy túl magas koncentrációk és abszorbancia értékek) ezzel is ki tudtam zárni.

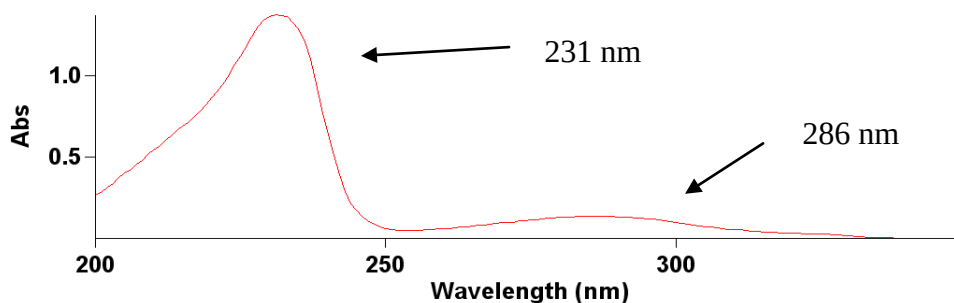
Az analízis előkészítéséhez szükséges hígítások kivitelezésénél minden esetben mérőlombikot és mikropipettát/pipettát alkalmaztam. A kísérletek elvégzésénél igyekeztem jól és pontosan kimérhető, lehetőleg egész mennyiségeket alkalmazni, ezzel is csökkentve a hígításkor bevitt hiba nagyságát.

Viszonyítási alapként az adszorbenseket minden esetben kezeltem ún. vak oldattal, ahol vizsgáltam a kioldódás nagyságát és ezáltal a spektrumon megjelenő háttérrel. A hígítások alkalmazása végett ezeket az oldatokat hígított formában is mértem, és az elnyelési csúcsnál felvett abszorbancia értéket levontam a hígítási aránynak megfelelő mintákból.

4.4.3. Supragil analízis

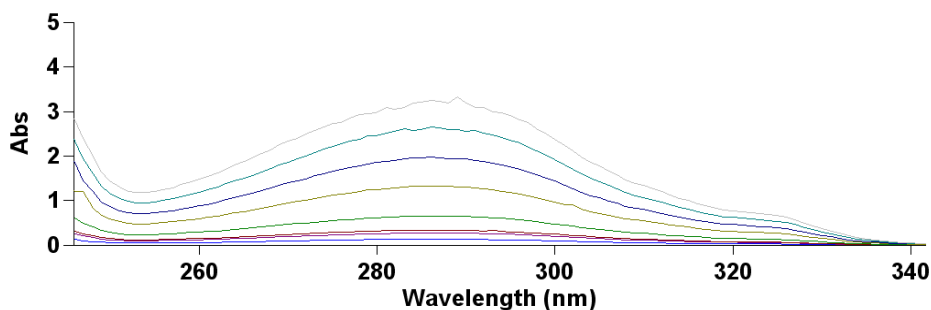
A Supragil esetében is a lehetőségeknek megfelelően az UV-VIS spektrofotometriás módszert választottam az egyensúlyi koncentráció megállapításához. A méréseket a CPC-hez hasonlóan, a Pannon Egyetem Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszékén végeztem, a rendelkezésre álló Varian Cary 50 UV-VIS spektrofotométer segítségével.

A 13. ábrán látható a 10 mg/L-es koncentrációjú kalibráló oldat felvett spektruma. Az ábrán jól látszik, hogy két elnyelési csúcsot tapasztalunk, 231 és 286 nm-en. A 231 nm-es elnyelés a molekula naftil-csoportjának tulajdonítható, míg 286 nm esetében a – szulfonát-csoport elnyelése jelentkezik.

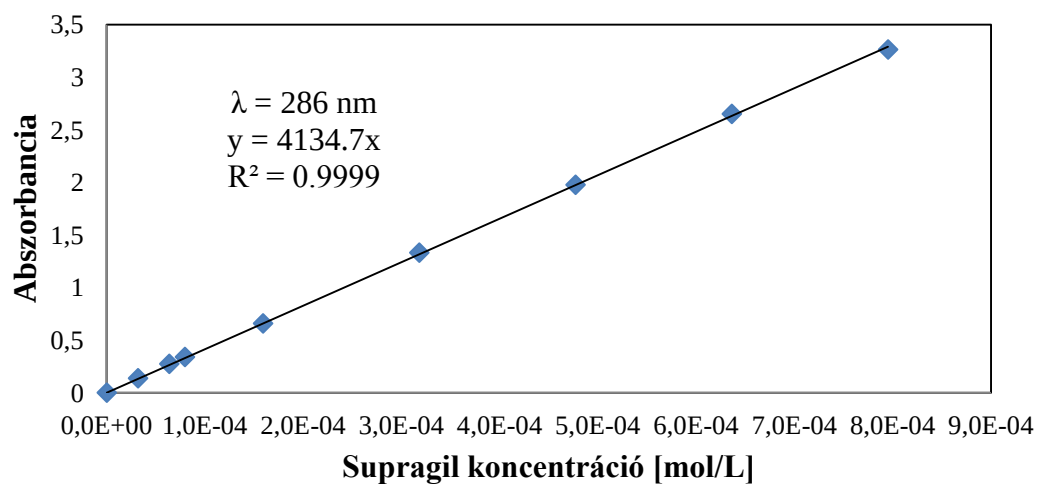


13. ábra: 10 mg/l Supragil WP oldat UV spektruma

Az analízishez a 286 nm-t választottam ki, mivel a spektrum elején található elnyelés detektálásakor a humuszanyagok rendszerint jelentős eltéréseket okoznak. A Supragil vizsgálata ezen a hullámhosszon már régóta bevált gyakorlat a munkáink során. Az abszorbancia – koncentráció függvény lineáris szakasza 10 és 250 mg/L-es ($3,18 \cdot 10^{-5}$ – $7,98 \cdot 10^{-4}$ M) tartományon jelentkezik, amit a 14. és 15. ábra reprezentál.



14. ábra : A Supragil kalibrációs sorának elnyelési spektrumai ($10 < c < 250$ mg/L)



15. ábra: Supragil analitikai mérőgörbe

Mivel az izotermák meghatározásához a lineáris szakasz koncentrációjánál nagyobb töménységben is kellett dolgoznom, a CPC-hez hasonlóan ebben az esetben is hígítással értem el az egyensúlyi oldat kívánt töménységét.

5. Eredmények bemutatása

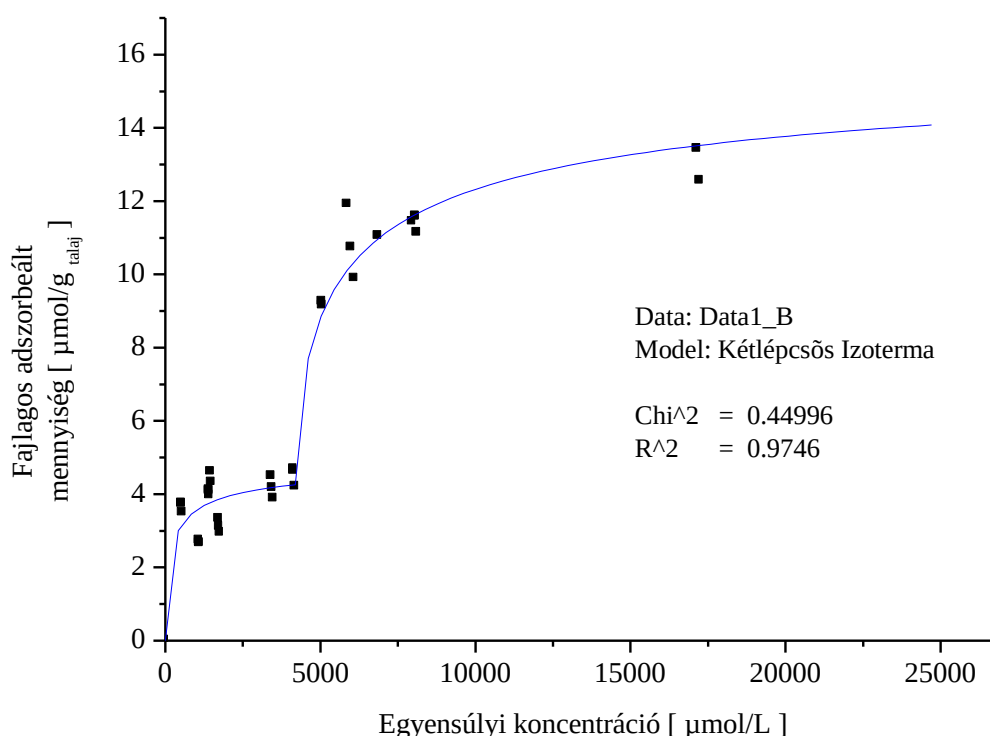
Ebben a fejezetben a méréseim eredményeit mutatom be az adszorbensek és adszorptívumok szerint csoportosítva.

5.1 Homok

Amint már 4. fejezetben említettem, a homok esetén mindkét anyaggal sikerült olyan szinten meghatározni az adszorpciós izotermákat, hogy azok alapján a célkitűzéseknek megfelelő fajlagos tenzid mennyiségek megadhatóak. A meghatározások menetét és a vizsgálatok eredményeit a következő alfejezetekben mutatom be.

5.1.1 CPC izotermák

A homok jelentős részét kvarc alkotja (>98%). Ennek megfelelően – mivel a SiO_4 molekulák kovalens kötésével kialakuló kristályok mind töltéseloszlás tekintetében, mind egyéb kémiai reakciópartnerként igen passzívnak tekinthetők –, egy ionos tenzid adszorpciójától sem várhatunk kimagasló értékeket. Természetesen, mivel a homoktalaj is rendelkezik kationcserélő képességgel, és a kationos tenzid adszorpciója ezzel hozható kapcsolatba, a CPC viselkedésének megfelelően bizonyos szintű megkötődéssel mindenképpen számolnunk kell. A 16. ábra egy nyári időszakban elvégzett adszorpciós próbamérés eredményeit ábrázolja. A kísérleteket $\sim 28\text{--}30^\circ\text{C}$ -on hajtottam végre, mivel a nyári időszakban a nagy mintaszám miatt nem volt lehetséges a minták termosztálása.



16. ábra: CPC adszorpciós izotermája homokon – próbamérés

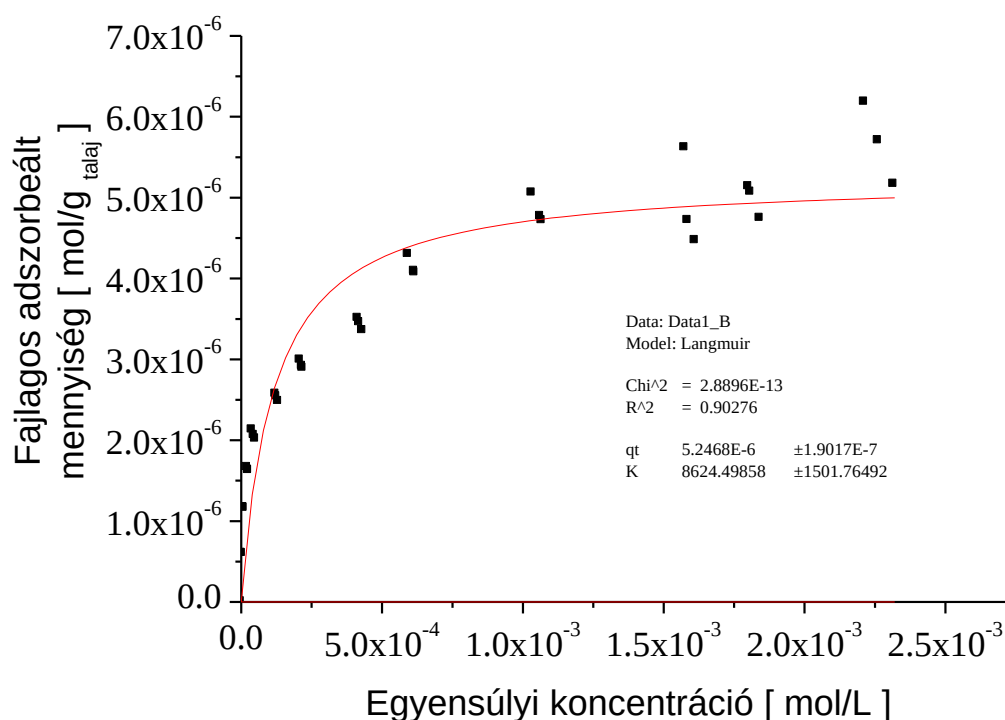
A próbamérések elvégzésére két jelentős okból volt szükség (nem csupán a homok, hanem az összes vizsgált adszorbens esetén):

- A mérések kezdeti szakaszában sem az adszorbensről, sem az adszorptívum viselkedéséről nem állt rendelkezésünkre lényegi információ.
- Az elvégzett első próbamérések alapján azt tapasztaltam, hogy az izoterma viszonylag kis kiindulási koncentrációtartományban mutatja a felületaktív anyagokra jellemző lépcsőket (tehát igen gyorsan „felépül”). Az adszorbensek így az eltérő adszorpciós tulajdonságaik függvényében jelentős eltéréseket mutatnak mind a fajlagos adszorbeált mennyiségek, mind pedig az ezek eléréséhez alkalmazandó kiindulási koncentrációk esetében. Habár a kation-cserélő képesség korrelál bizonyos szinten az izoterma telítődésének kezdeti szakaszával, a korreláció mértéke nem elegendő ahhoz, hogy egy mérési sorozatból (10 mérési pont, 3 párhuzamos) megállapítható legyen az izoterma pontos alakja, vagy szélsőséges esetben az első réteg kialakulásának pontos „helye”.

Az elvégzett próbamérések a kationos tenzid viselkedéséhez képest meglepő eredményeket mutattak. Ahogy az a 16. ábrán is jól látszik, az izoterma első része jól kivehetően telítődésbe megy át, amelyet egy aránylag hosszabb, egyenes szakasz követ. A nem várt rész a mintegy $\sim 5000 \mu\text{mol/L}$ egyensúlyi koncentráció fölött kialakuló második lépcső, mivel a kationos tenzidek esetében a kritikus micella koncentráció felett ($\text{CMC}_{\text{CPC}} = 1240 \mu\text{mol/L}$) az izoterma állandósul a kialakuló micellák adszorpcióját követően. Mindezek alapján – az egyébként szélsőségesen – nagy egyensúlyi koncentrációk esetében is egy, a telítést követően egy hosszan elnyúlt vízszintes egyenes várható. Ahhoz, hogy megbizonyosodjak a mérés hitelességéről, további kísérleteket végeztem az adszorbenssel a második lépcső kezdeti szakaszában. A vizsgálat eredményei (a második lépcső felépülő részén található mérési pontok) egyértelműen bizonyították, hogy nem mérési hiba lépett fel, hanem egy újabb lépcső megjelenését sikerült kimutatni.

A második lépcső megjelenése kapcsán viszont komoly kikötést kell tennünk, mivel a szélsőségesen nagy koncentráció miatt ez a szakasz nem tekinthető a híg oldatokból bekövetkező adszorpció értelmezési tartományába. Tehát a második lépcső esetén a kialakuló rétegben bizonyos szinten már az elegy-adszorpció jellegzetességeit is figyelembe kell venni. A jelenség magyarázatául szolgálhat, hogy a felületen két rétegben orientáltan adszorbeált molekulák ellenionjai semlegesítik, majd áttöltik a felületet. Mind a semleges, mind a negatív töltéssel rendelkező felülethez kapcsolódhatnak a tenzid szabad kationjai illetve a belőlük kialakult micellák. - Természetesen mindez csak feltételezés, ami bizonyításra szorul, de a mérések kötött ütemezéséből fakadóan a dolgozat elkészítéséig nem volt kivitelezhető a jelenség komolyabb vizsgálata. Tekintve, hogy a dolgozat célkitűzései közé egyelőre szigorúan a környezeti relevanciával rendelkező állapotok vizsgálata tartozik, a kialakuló második lépcső elemzését további mérések hiányában nem áll módomban folytatni. Mindezzel kapcsolatban megemlíthető viszont, hogy a jelenség bizonyos szinten mindenképpen érdemes foglalkozni vele, ha nem is kimondottan a környezeti relevancia, sokkal inkább az esetleges technológiai alkalmazás érdekében.

A próbamérések eredményei alapján 20 °C-on is elvégeztem az izoterma kolloidkémiai szempontból is értelmezhető meghatározását. Az eredményt a 17. ábra reprezentálja.



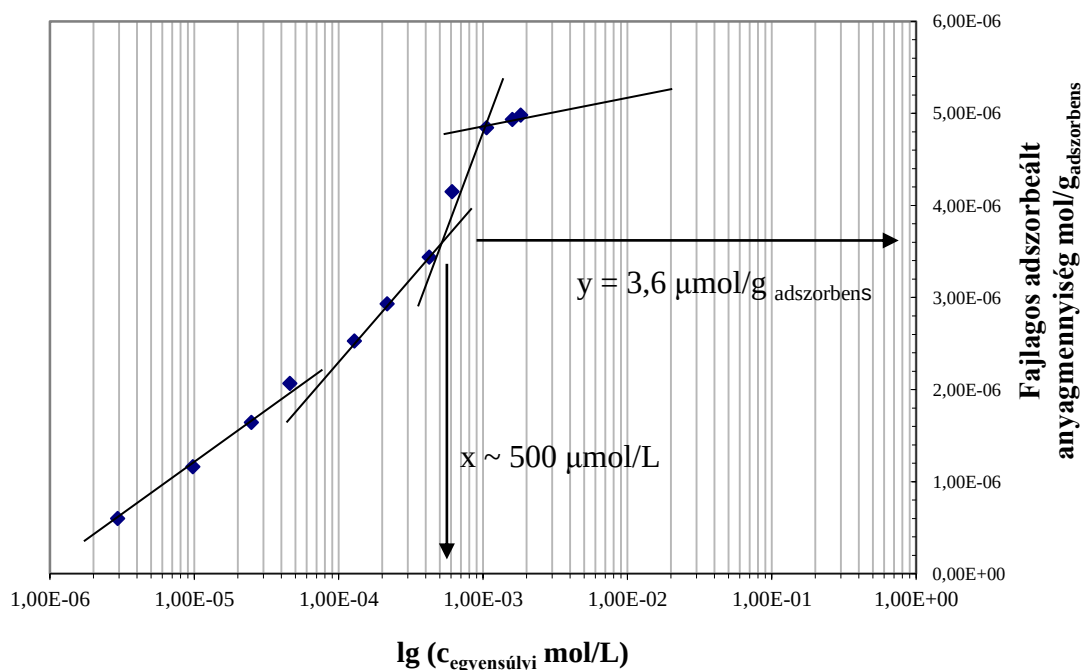
17. ábra: CPC adszorpciós izoterma homok adszorbensen

A diagramon jól látszik, hogy az izoterma egy Langmuir-féle telítődő jelleget mutat, amelynek első szakasza nagy affinitású H-típusra utal. A próbamérés első lépcsőjéhez képest a magasabb fajlagos adszorbeált tenzid-mennyiség az alacsonyabb hőmérsékletnek köszönhető. Ez a várt eredményeknek tökéletesen megfelel, hiszen a hőmérséklet és a fajlagos adszorbeált anyagmennyiség között fordított arányosság van.

Az izoterma első, kezdeti részén a meredek emelkedést követően egy törést tapasztalhatunk. Elviekben ez a törés a kationok adszorpciója esetén jól korrelál az adszorbens kation cserélő kapacitásával. A homok esetében ez az érték (T-érték) 0,71 mg eé./100 g talaj, ami 1 g talajra vonatkoztatva 7,1 μmol -nak felelne meg. Látszik, hogy a nagy affinitású szakasz vége $\sim 2 \mu\text{mol}$ CPC grammonként, ami igen jelentős eltérést takar. Nem meglepő, hiszen a görbe telítődése már 5,24 $\mu\text{mol}_{\text{CPC}}/\text{g}$ adszorbens értéknél végbemegy. Az eltérés azzal magyarázható, hogy a kationcserélő-képesség elsősorban a kisméretű, könnyen lecserélhető K^+ és Na^+ (illetve Ca^{2+} és Mg^{2+}) ionok mennyiségére utal. Valószínűsíthető tehát, hogy a kis szerves kationok által elfoglalt helyekre egy lényegesen nagyobb szerves kation megkötődésekor már komoly sztérikus gátlás lép fel. Ennek következtében értelemszerűen nem képes a rendelkezésre álló „szabad” helyek tökéletes feltöltésére a CPC ion.

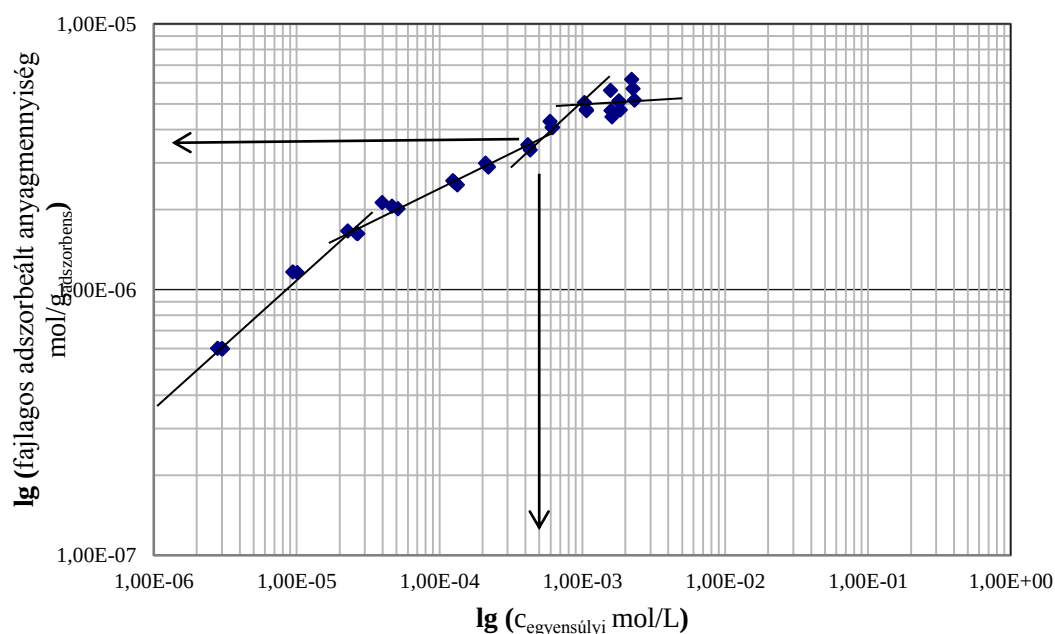
Ahhoz, hogy a hidrofób réteg kialakulását vizsgálni tudjuk, a 17. ábra nem árul el elegendő információt, hiszen a Langmuir-egyenlet alapján illesztett izoterma csak a teljesen telítődött réteg kialakulását képes pontosan behatárolni, ami kationos tenzidek esetében már a micellák megkötődésével is jár. Ennek köszönhetően a felülethez kapcsolódó CPC molekulák hidrofób végükkel a monomolekuláris réteg kialakulásánál

képesek befolyásolni a felület hidrofil/hidrofób tulajdonságait, ami pedig nem az izoterma telítődésekor, hanem még az első, nagy affinitású szakaszban jelentkeznek. Annak érdekében, hogy a hidrofób réteget vizsgálhassuk, a fajlagos adszorbeált mennyiségeket a kiindulási koncentráció (tíz-es alapú) logaritmusának függvényében kell felvenni, amit a 18. ábra reprezentál.



18. ábra: CPC adszorpció izoterma homok adszorbensen ($\lg(ce)$ vs normál skála)

A 2. fejezetben bemutatott szakirodalomnak megfelelően a logaritmizált skálán az izotermán jól elkülönülő lineáris szakaszok jelentkeznek. Ezekre egyeneseket illesztve meghatározhatóak az adszorpció mechanizmusának különböző lépései. A szakirodalom alapján a hidrofób réteg a II és III. szakasz metszetén jelentkezik, ahol a kialakuló monomolekuláris réteg a lehetőségnek megfelelően teríti be a felületet. Erről az ábráról már leolvashatóak azok az értékek, amelyek alapján vissza lehet következtetni a hidrofób felület kialakulásához szükséges tenzid mennyiség fajlagos értékére. Amennyiben további ábrázolási technikákat is igénybe veszünk és a fajlagos adszorbeált mennyiség tengelyét is logaritmizáljuk, akkor a 19. ábrához jutunk, amely szintén jó korrelációt mutat a szakirodalom szerint várt izotermákkal.

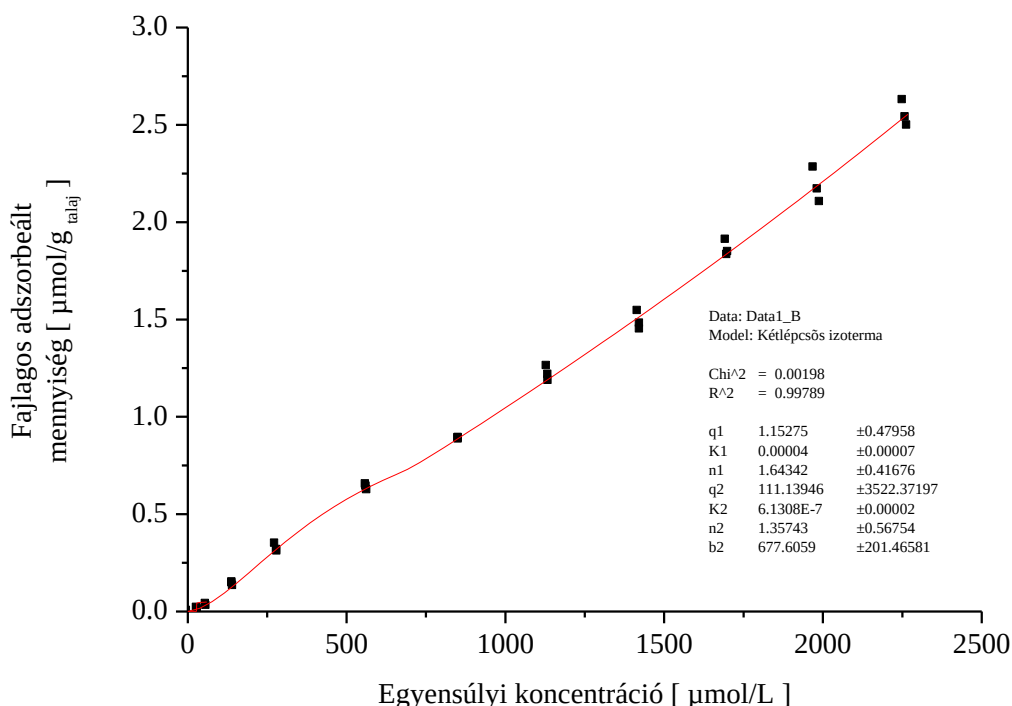


19. ábra: CPC adszorpció izoterma homok adszorbensen (lg vs. lg skála)

A feltüntetett két ábrából (18. és 19.) már jó közelítéssel meg lehet határozni egyszerű leolvasás segítségével a kért értékeket. Tekintettel arra, hogy a réteg közvetlen közelében egy mérési pont helyezkedik el, a biztosan kimért mennyiségekben bízva annak a pontnak a kiindulási koncentrációit vettem figyelembe a végeredmény kiszámításához. Ezzel természetesen hibát követek el, de ezt a hibát a leolvasás minimális bizonytalanságát elkerülve és a mért adatra vonatkoztatva, az elvégzendő fizikai vizsgálatokhoz elfogadhatónak találtam. Az eredmények alapján a hidrofób réteg a $\sim 500 \mu\text{mol/L}$ -es egyensúlyi koncentráció mellett, $\sim 3,6 \mu\text{mol/g}$ adszorbens értéknél jelentkezik. A legközelebb mért ponthoz tartozó kiindulási koncentráció 300 mg/L ($=838 \mu\text{mol/L}$) 45 ml oldatban! Ebből lehet fajlagos mennyiséget számolni az 5 g adszorbensből kiindulva. Ezek alapján levezetve, a kívánt felület eléréséhez $7.54 \mu\text{mol}_{\text{CPC}}/\text{g}$ adszorbens mennyiséget kell használni. (Az adszorpció kivitelezéséhez a gyakorlatban használt 1:10 szilárd:folyadék arálynak megfelelően.)

5.1.2. Supragil adszorpciója homokon

A Supragil mint egy, az anionos tenzidekhez hasonló molekula, adszorpciós tulajdonságai lényeges eltérést mutatnak az előzőekben bemutatott CPC-hez képest. Az anionos jellegből következően, – mivel az itt vizsgált természetes adszorbenseket a negatív felület jellemzi –, a felmerülő elektrosztatikus taszítás erőteljesen visszaszorítja magát az adszorpciót. Ez a hatás lényegesen kisebb mennyiségű adszorbeált mennyiséggel és az előzőektől eltérő alakú izotermával jelentkezik. A homok adszorbensen meghatározott izotermát a 20. ábra mutatja be.



20. ábra: Supragil adszorpciós izoterma homok adszorbensen

Az ábrán jól látszik, hogy az izoterma alapján rendkívül nehéz a monomolekuláris réteg telítődésére következtetni, hiszen jellegében egy konstans típusú izoterma rajzolódik ki előttünk. Szerencsére az illesztés alapján látszik, hogy egy kisebb plató jelentkezik az izoterma első részén, mintegy 0,75 $\mu\text{mol}_{\text{Supragil}}/\text{g}$ adszorbens, illetve az ehhez tartozó $\sim 700 \mu\text{mol/L}$ -es egyensúlyi koncentráció esetén.

Az anionos tenzidekre jellemző több lépcsős jelleg így bizonyos szinten teljesül, bár a második réteg telítődésének megállapításához további mérések kellenének. Az is jól látszik, hogy az izoterma közel sem mutat jellegzetesen elkülönülő lépcsőket, avagy jelentős adszorbeált anyagmennyiségeket.

Mint ahogy a CPC esetében is, az első lépcső telítődése környékén elhelyezkedő mérési pontra hagyatkozva állapítottam meg a kezeléshez szükséges tenzid mennyiségét, amely jelen esetben 5,72 $\mu\text{mol/g}$ adszorbens.

Összehasonlítva a kationos tenziddel a Supragil eredményeit, jól látszik, hogy az izoterma telítődéséhez (5,24 $\mu\text{mol}_{\text{CPC}}/\text{g}$ adszorbens) közel hétszer nagyobb CPC mennyiségre van szükség. A hidrofób réteg elérése esetén kissé csökken ez az érték, a

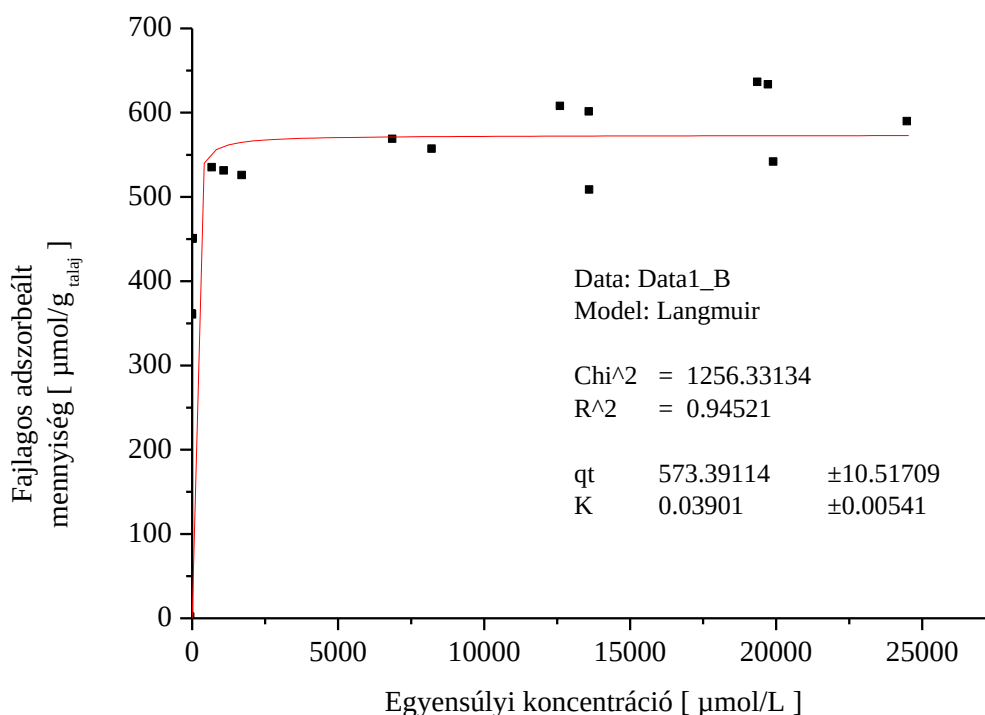
3,6 $\mu\text{mol}_{\text{CPC}}/\text{g}$ adszorbens esetén közel ötször nagyobb mennyiségre van szükség a CPC-ből, mint a Supragilből. Mindez jól magyarázható a már említett negatív felület hatásával és a két szerves ion különböző töltésével. Jelentős különbség, hogy az előzetes vizsgálataink alapján már ismert Supragil adszorpcióját elsősorban a hidrofób kölcsönhatás befolyásolja, míg a kationos tenzid esetében a felület negatív töltésének szerepe sokkal jelentősebb [19].

5.2. TAMOP – Talajok és talajalkotók

Sajnos az izotermák meghatározásának kezdeti szakaszában az adszorbensre jellemző adatok nagy része nem állt rendelkezésre, amiből kifolyólag próbamérések elvégzése mellett döntöttem. Mint később kiderült, a próbamérések nem csupán a vizsgálandó tartományról árulkodnak, de jó alapot nyújtanak a szervesanyag és a talajösszetevők hatásának vizsgálatában is. A következő fejezetben bemutatott izoterma részletek többsége kolloid-kémiai szempontból nem tekinthetőek korrekt izotermáknak, az előző fejezetekben említett állandósult adszorbeált mennyiség következtében. Ezek a mérések jelen állapotukban ugródeszkeként szolgálnak a CPC izotermák a homok adszorbenshez hasonló szintű meghatározásához.

5.2.2 CPC izotermák próbamérései talajalkotókon

A bentonittal elvégzett próbamérés eredményei a 21. ábráról leolvashatóak.



21. ábra: CPC adszorpció próbamérés bentoniton

Az ábrán jól látható a kationos tenzidekre jellemző H típusú izoterma kialakulása és a CMC feletti koncentráció tartományokban elhúzódó állandósult szakasza. Mivel a bentonit nagy fajlagos felülettel és emellett jelentős mennyiségű negatív töltéssel is rendelkezik, az adszorbeált fajlagos tenzid mennyiség igen jelentő. A görbéről az állandósult szakasz jól definiált megmaradása végett a teljes telítődés könnyedén meghatározható. Ez - amint a homok esetén már említettem - a micellák adszorbeálódásával és az organofilizált felülettel köthetők össze, amellyel kapcsolatban a rendkívül jó adszorpciós kapacitás miatt jelenleg is folynak kutatások [20]. Látható, hogy míg az organofil réteg könnyedén meghatározható, a hidrofób réteg definiálása jelen esetben annál nehezebb.

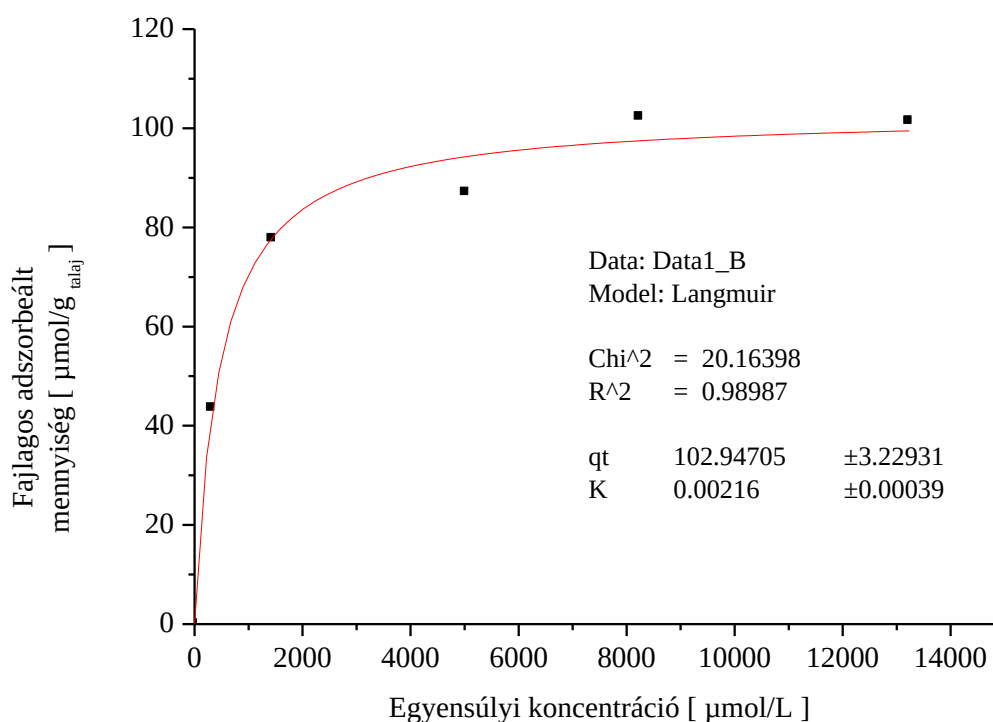
Az eredmények teljes értékeléséhez nem árt figyelembe venni a 4. Táblázatot, ahol a kapott mérési pontok átlagértékei (c_e , q_e) és a kiindulási koncentrációk vannak feltüntetve.

4. Táblázat: Bentoniton végzett adszorpciós próbamérések kiindulási adatai és eredményei

c_e [$\mu\text{mol/L}$]	q_e [$\mu\text{mol/g}_{\text{talaj}}$]	c_{ki} [mmol/L]
-	-	0
-	-	10
-	-	20
-	-	30
49	359	40
77	449	50
934	531	60
7585	561	70
13149	603	80
19594	633	90

A táblázat első négy sorában a kihúzott mennyiségek azt jelentik, hogy az egyensúlyi oldatban nem volt detektálható mennyiségű CPC jelen ami kevesebb mint 10^{-5} mol/L-nyi koncentrációnak felel meg. Az első, a detektálási határ környékén megjelenő koncentráció 40 mmol/L-es kiindulási koncentráció mellett jelentkezett. Figyelembe véve, hogy a mérés nyáron, $\sim 30^\circ\text{C}$ környékén végeztem, ez az érték a hőmérséklet csökkenésével még feljebb tolódott, aminek következtében a próbamérésekre alapuló izoterma meghatározások alkalmával a 40 mmol/L-es kiindulási koncentráció mellett 20°C -on ismét nem sikerült a CPC detektálás. Ebből kifolyólag a dolgozat elkészítéséig nem sikerült a korrekt adszorpciós izoterma meghatározására, viszont a tájékoztató mérések egyik kiindulási pontját képezi a minta, amely mint maximális szélsőérték szerepel az adszorpciós tulajdonságok tekintetében. A további talajalkotó és talajminták próbaméréseit a homok és a bentonit kiindulási koncentrációértékei közé helyeztem (1 és 20-40 mmol/L-es koncentráció közé) a talajtípusokra jellemző várható eredmények tükrében, annak érdekében, hogy az ismeretlen talajok vizsgálatához némi támpontot kapjak.

Egy másik jellegzetes talajalkotóval, a kaolinnal elvégzett próbamérések eredményeit a 22. ábra tartalmazza.

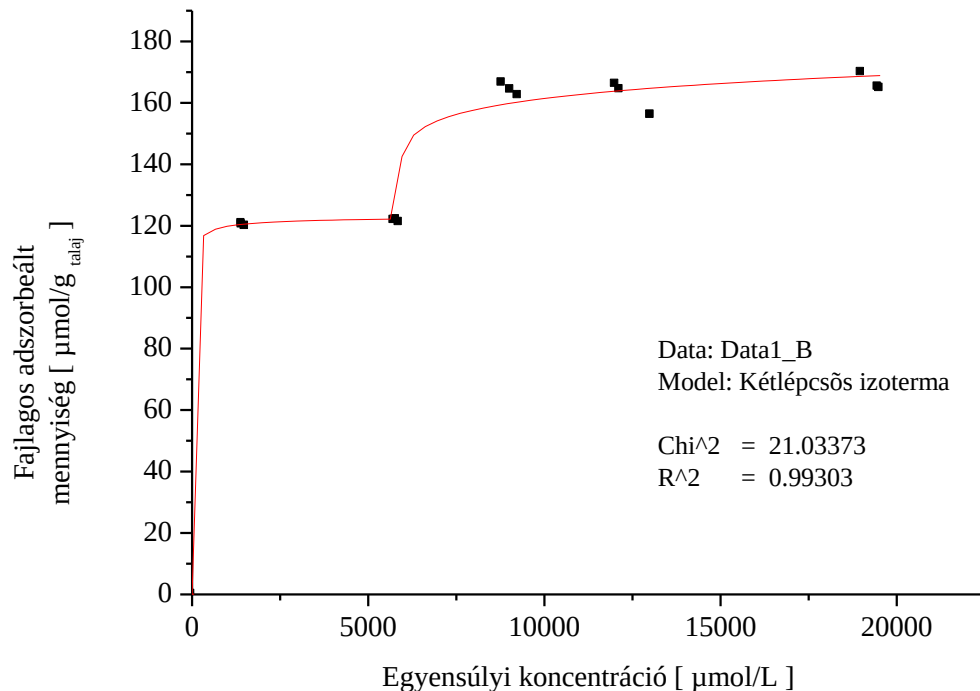


22. ábra: CPC adszorpciós próbamérés kaolinton

Az ábrából az sejthető, hogy az adszorpciót itt lényegesen kisebb affinitású, H-típusú lefutás jellemzi. A pontosság kedvéért meg kell jegyezni, hogy ezen mérés eredményei igen nagy szórással lettek meghatározva. A szórások okára egyelőre nem találtam konkrét bizonyítékot. Vélhetőleg két lehetséges opció (és valószínűleg azok együttese) az adszorbens inhomogenitása és a fázisválasztást követően az oldatba kerülő nagyon finom részecskék fényszórása okozta az eltéréseket. A trend mindezzel együtt a várt eredményeknek megfelelően alakul. Az izoterma kezdeti szakaszát a próbamérés alapján nagyobb felbontásban lehet vizsgálni. A szórás elkerülése érdekében mindenképpen ajánlott finomabb elválasztó technika (minimum membránszűrés) alkalmazása is.

5.2.2 CPC izotermák próbamérései talajokon

Az első alkalommal vizsgált talajadszorbens a lész volt. A próbamérések eredményeit a 23. ábrán szemléltetem.

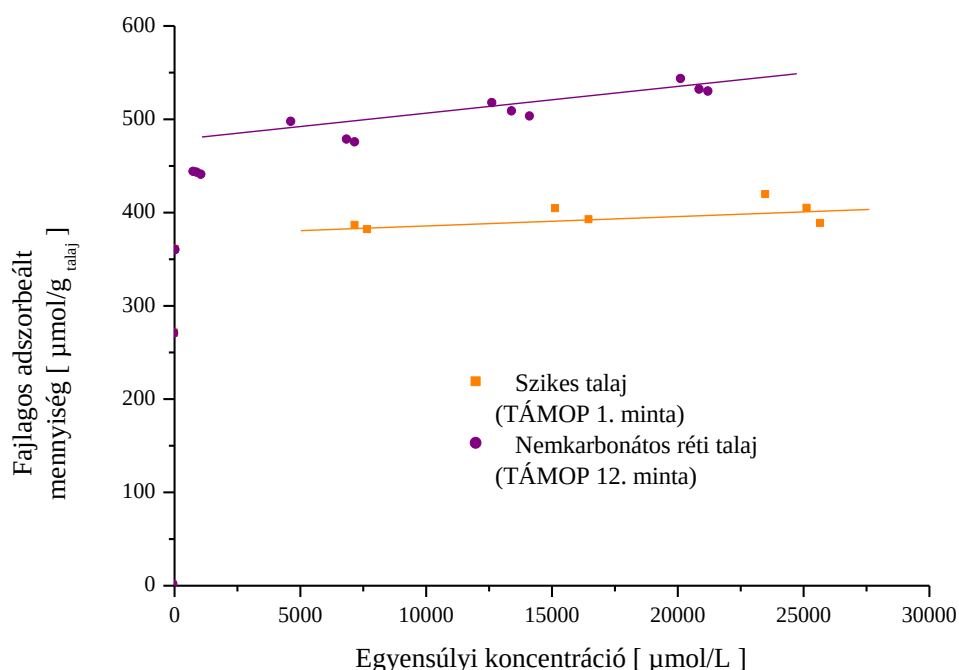


23. ábra: Lész adszorpciós próbamérései

A próbamérések érdekes eredményeket hoztak, mivel aránylag kicsi, mintegy 5000 $\mu\text{mol/L}$ -es egyensúlyi koncentráció mellett az izotermán, a homokhoz hasonlóan, egy második lépcső jelent meg. A lépcsők lefutása itt is nagy affinitású H típusnak felel meg, azt követően viszont állandósul az adszorbeált tenzid mennyisége.

5.2.2 CPC izotermák

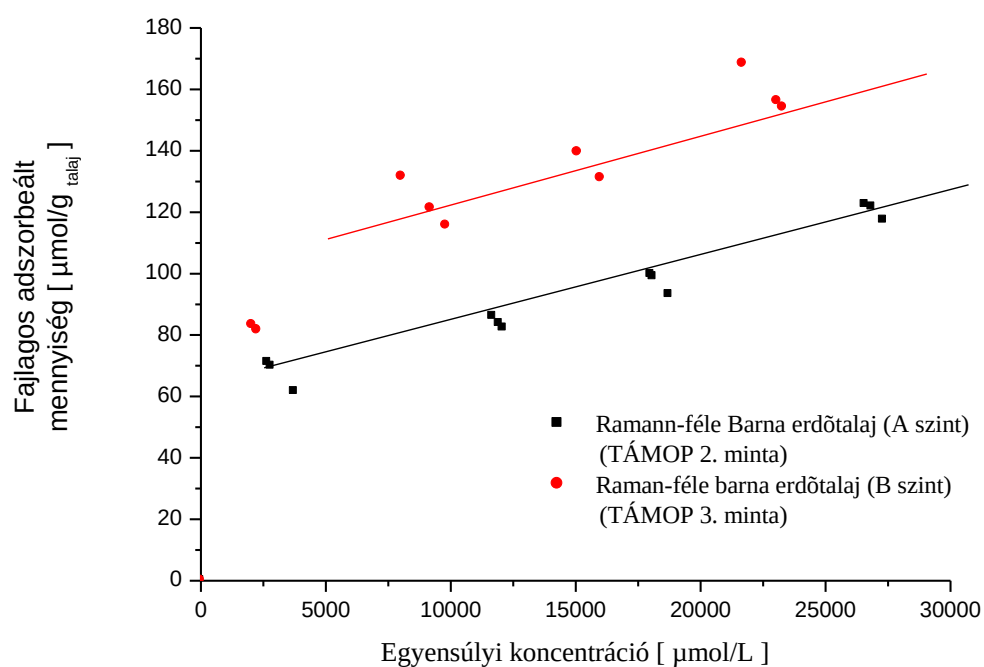
A 24. ábrán két hasonló ásványi összetétellel és hasonló fajlagos felülettel rendelkező talaj (nemkarbonátos réti talaj és szikes talaj) próbamérésének eredményeit tüntetem fel.



24. ábra: Nemkarbonátos réti talaj és szikes talaj adszorpciós próbamérései

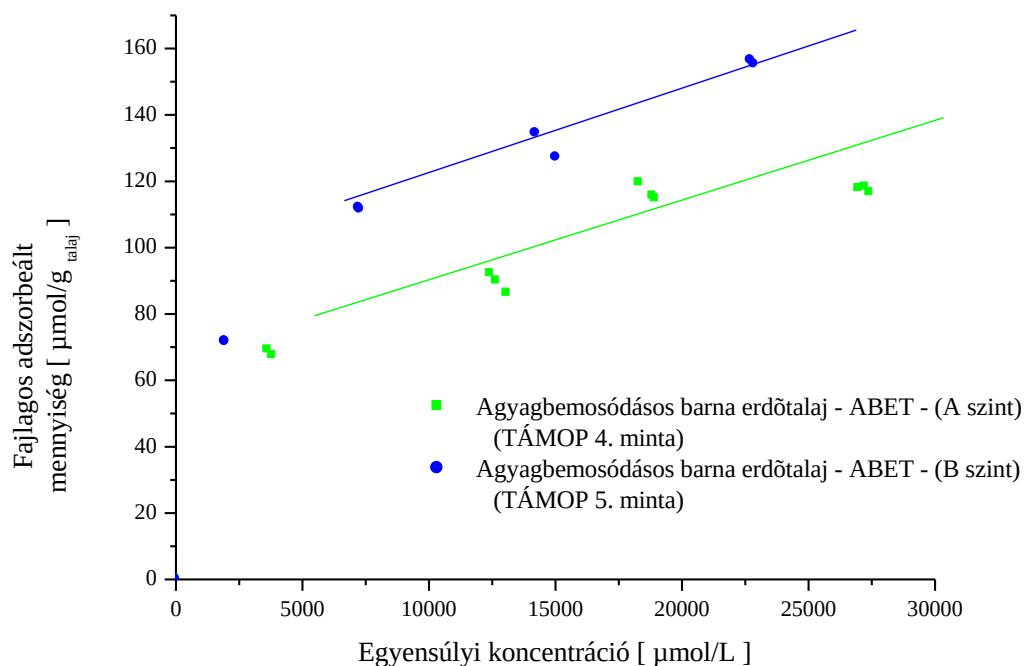
Bár az ásványos összetételek mellett a szervesanyag-tartalmak is igen közel állnak egymáshoz, a szikes talaj humusztartalmára vonatkozó értéket nem tartom igazán megfelelőnek, hiszen a szikes talajok jellemzően kevés szervesanyag-tartalommal rendelkeznek a nátriumsók okozta kimosódás következtében. Ezt támasztja alá az izoterma is, amelyen a szikes talaj esetében az 5.1.1. fejezetben már taglaltak alapján hosszan elnyúló, állandósult izoterma figyelhető meg a CMC felett, ami jelen esetben tökéletesen teljesül. Ezzel szemben a nemkarbonátos réti talaj esetében vélhetően a humusz hatása miatt az izoterma CMC feletti része az állandósult fajlagos adszorbeált érték helyett enyhe konstans emelkedést mutat. Ennek alapján megfigyelhető, hogy a tenzid adszorpciós képessége ez esetben közel sem domináns jelenséggel bír, viszont a humusszal kialakuló hidrofób kölcsönhatások lehetővé teszik a CMC feletti koncentráció tartományban is a CPC-humusz asszociátumok létrejöttét.

Hasonló tendencia figyelhető meg a Ramann-féle barna erdőtalajok esetében, ahol a fajlagos adszorbeált mennyiség szintén konstans emelkedő jelleggel jelentkezik. Fontos megjegyezni, hogy mivel különböző talajszintekről származik a két minta, az alsó, B szint humuszban lényegesen szegényebb. A talajok ásványos összetétele majdhogyan megegyezik, viszont a B szint fajlagos felülete lényegesen nagyobb az A szintén mérténél, annak több mint másfélszerese (25. ábra).



25. ábra: Raman féle barna erdőtalaj (A és B szint) adszorpció próbamérései

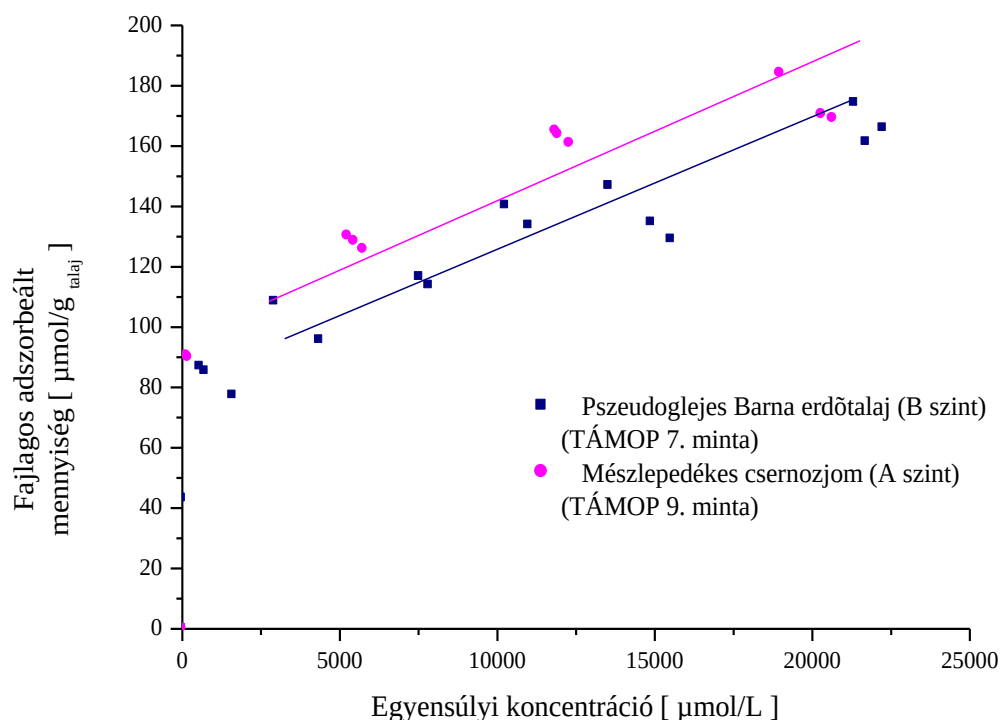
A szint lemosódásos/bemosódásos jellegéből és a nagyobb fajlagos felületből arra lehet következtetni, hogy a B szint az A szinttől valamelyest eltérő ásványi összetétele (ld. 1. sz. melléklet) miatt nagyobb az adszorbeált anyagmennyiség ezen a mintán. Mindebből az következik, hogy az izoterma kezdeti szakaszán a humusztartalom kevésbé befolyásolja a CPC adszorpcióját, mint az ásványi összetétel.



26. ábra: Agyagbemosódásos barna erdőtalaj (A és B szint) adszorpciós próbamérései

Az agyagbemosódásos barna erdőtalaj esetében (26. ábra) az elvégzett próbamérések és az ásványi összetétel is igazolja az előbb elhangzottakat. Az agyagbemosódást követően a B szinten nagyobb mennyiségű duzzadó agyagásvány található, ami nagyobb fajlagos felületet és adszorpciós kapacitást eredményez (ld. 1. sz. melléklet). Arról viszont nem szabad megfeledkezni, hogy a teljes magyarázathoz szükség lenne a duzzadó agyagásványok összetételének pontos megnevezésére, hiszen a B szintre jellemző adat alapján a nemkarbonátos réti talajhoz illetve a szikes talajhoz hasonlóan nagy adszorbeált anyagmennyiséggel kellene számolnunk. A magyarázat vélhetően abban keresendő, hogy az egyes nagy affinitást mutató duzzadó agyagásványból (pl. montmorillonit) mekkora mennyiség van jelen a talajban.

A 27. ábrán két különböző talaj különböző szintjén elvégzett adszorpciós próbamérések eredményeit ábrázoltam. A diagram főként azért különleges, mert az eddigi elemzésektől eltérően két erősen különböző ásványos összetételű, humuszanyag-tartalmú és fajlagos felületű talaj hasonló (eredő) adszorpciós tulajdonságokat mutat. Az egyik legmegdöbbentőbb eredményt a fajlagos felület jelentette, ami alapján a pszeudoglejes barna erdőtalaj jelentős adszorpciós képességekkel bírna. Fontos viszont megemlíteni, hogy a CPC adszorpciójának elsősorban a negatív töltésű felület kedvez, és ennek hiányában az adszorpció lényegesen visszaszorul (lásd homok=kvarc esetén).



27. ábra: Pszudoglejes barna erdőtalaj (B szint) és mészlepedékes csernozjom (A szint) adszorpciós próbamérései

Ha mindennek függvényében viszont szemügyre vesszük a két talaj kationcserélő kapacitásáról árulkodó T-értéket, közel sem találunk olyan jelentős eltérést a két adszorbens között. Mindez némi ellentétre vezet, amit sajnos a jelenlegi próbamérések és az adszorbensről rendelkezésünkre álló adatok alapján nehéz feloldani.

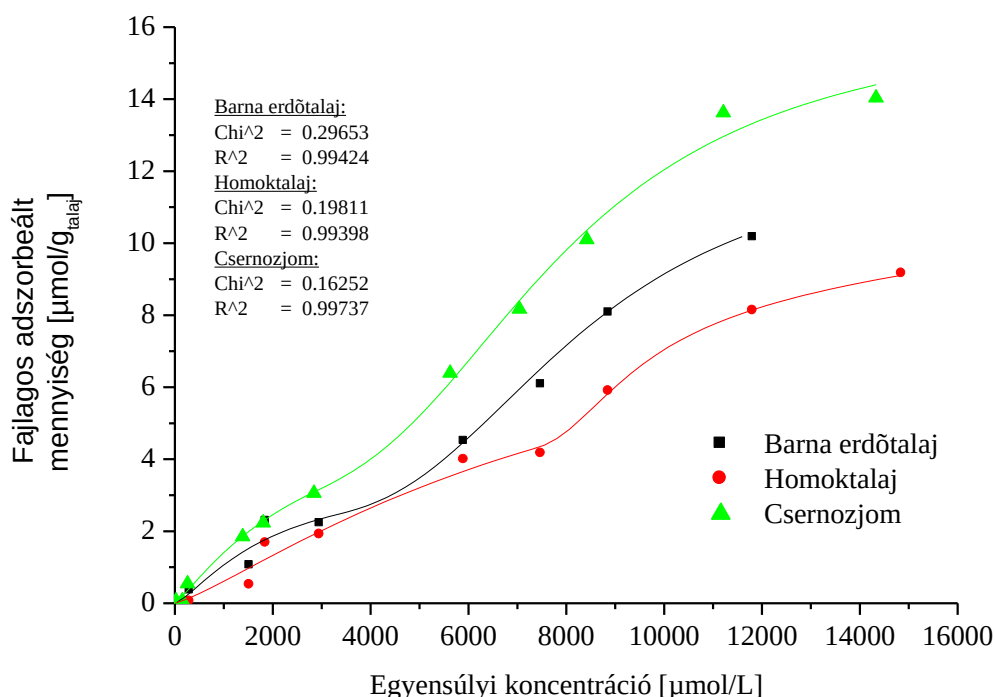
Mivel ezek a mérések elsősorban tájékoztató jelleggel készültek, korai lenne messzebbmenő következtetéseket levonni az izotermák részletesebb ismerete nélkül. Azt viszont jól szemléltetik már ezek a próbamérések is, hogy a CPC adszorpcióra elsősorban a felülettel alkotott elektrosztatikus kölcsönhatások vannak hatással, míg a talaj humuszanyag-tartalma egy teljesen más típusú, – adott szervesanyag- tartalom mellett – nemlineális összefüggést sejtet. Mindezt az is bizonyítja, hogy a humuszanyag szerepének tulajdonított izoterma emelkedés az előző hat adszorbens esetén eltérő szervesanyag-tartalom mellett hasonló trendet mutatott.

A további következtetések levonása előtt meghatározandó tehát az egyes talajokon az izotermák kezdeti, nagy affinitású szakasza. A próbamérések ehhez sok esetben egy nem ábrázolt információ tartalommal járulnak hozzá, mégpedig azzal a kiindulási tenzid-koncentrációval, amihez a mért egyensúlyi CPC koncentrációk tartoznak.

5.3. Egyéb talajokon végzett vizsgálatok

A következő fejezetben olyan Supragil-lel meghatározott izotermákat mutatok be, melyek nem köthetők a pályázat vizsgált adszorbenseihez, az izotermák tulajdonságaiból viszont levonhatóak azok a következtetések, melyek lényegesen egyszerűbbé, érthetőbbé és kivitelezhetőbbé teszik az anyag vizsgálatát. A fejezetben szereplő izotermákat Samu Gyöngyi kolleganómmal határoztuk meg egy, a 2011. őszén, Szegeden megrendezett környezetvédelmi konferencia előadásának részeként. Az elkészült anyag fő szerzője témavezetőnk, Dr. Szakácsné Dr. Földényi Rita [19]. A munkából készülő kiadvány jelenleg nyomtatás alatt van. A pályázat adszorbenseivel végzett Supragil izoterma vizsgálatok a megegyezések alapján a CPC izotermáinak meghatározása után következik majd.

5.3.1. Supragil izotermák



28. ábra: Supragil adszorpciós izotermái különböző talajokon

A 28. ábrán ábrázolt eredményeket figyelembe véve elmondhatjuk, hogy a Supragil adszorpciójára többlépcsős izoterma megjelenése a jellemző. Az adszorpció mechanizmusát tekintve jól látszik az is, hogy az anionos tenzid jellegzetesen anionos felülettel találkozik, aminek következtében az elektrosztatikus taszítás erőteljes fékezőhatást gyakorol a jelenségre. Amennyiben összehasonlítjuk az 28. ábrán szereplő homoktalajon és az 5.2.1 fejezetben ismertetett homokon felvett izotermával, láthatjuk hogy mennyivel eltér a szervesanyag-tartalommal és a kvarcon kívül egyéb ásványos összetétellel rendelkező talaj izotermája. Figyelemre méltó, hogy a bemutatott talajok esetében jól identifikált lépcsők megjelenéséről beszélhetünk, míg a homok (kvarc) esetében a megjelenő plató alig volt érzékelhető. Ez a hatás a szervesanyag-tartalomnak

köszönhető, amelynek növekvő mennyisége növeli az adszorbeált anyagmennyiséget is, ahogy ez a különböző talajok esetében a 28. *ábra* alapján elmondható. Mivel az ionos kölcsönhatás háttérbe szorul, az adszorpció mozgató rugója jelen esetben a hidrofób jelleg. A Supragil hidrofób tulajdonságának köszönhető az is, hogy a molekulák képesek asszociátumokat képezni a humuszanyagokkal, ami által mintegy oldatban tartó, szolubizáló hatással is jelentkeznek. [19]

Következtetések

Az elvégzett méréseket és értékeléseket követően az eredményeim alapján a következő megállapításokat tudom tenni a vizsgált adszorbensek és az ionos tenzidek adszorpcióját illetően:

- A kationos CPC adszorpciója nagy affinitású, H-típusú izotermával jellemezhető természetes adszorbensek esetén, amit az adszorbensek jellemző negatív töltésű felülete eredményez.
- A CPC adszorpciójában első sorban az ásványi összetevők jelentenek domináns szerepet; azok közül is főként a duzzadó agyagásványok. A szervesanyag adszorpcióra gyakorolt hatása lényegesen kisebb mértékben jelentkezik.
- A kationcserélő kapacitás csak bizonyos határon belül hozható kapcsolatba az adszorpciós izoterma nagy affinitású szakaszával, mivel a kationcserére hajlamos helyeket a CPC molekulák sztérikus gátlásoknak köszönhetően nem tudják teljesen betölteni.
- A CPC adszorpciós izotermáin - szélsőségesen magas koncentráció tartományban – konstans emelkedés figyelhető meg, amely a szervesanyag-tartalommal hozható összefüggésbe.
- Az anionos Supragil adszorpciója a negatív felületnek köszönhetően jelentősen visszaszorul az elektrosztatikus gátlás következtében. Az adszorpció a hidrofób kölcsönhatásokkal magyarázható.

Irodalomjegyzék

- [1] Stefanovits, P.: Talajtan. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest. 1975
- [2] Szabó, I.M.: Az általános talajtan biológiai alapjai. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest. 1986.
- [3] Mengel, K.: A növények táplálkozása és anyagcseréje. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest. 1976
- [4] Filep Gy.: Talajkémia; Akadémiai Kiadó, Budapest, 1988.
- [5] Stefanovits P.– Filep Gy.- Fülek Gy.: Talajtan, Mezőgazda Kiadó, 1999.
- [6] Bohn, H.L., McNeal, B.L., O'Connor, G.A.: Soil Chemistry, Wiley, New York, 2001. pp. 155-156.
- [7] Sculten, H.-R. és Plasge B.; Naturwissenschaften 78, 1991, 311-312
- [8] Ertli T.; Gyomirtószeres szorpciójának tanulmányozása különböző talajoldat rendszerekben, Doktori Értekezés, Pannon Egyetem
- [9] Tombácz E: A humuszanyagok határfelületi és kolloid tulajdonságai; Magyar Kémiai Folyóirat, 2002, 108 (10), pp. 435-443.
- [10] Atkins, P. W.: Fizikai kémia II; Tankönyvkiadó, Budapest, 1992.
- [11] Atkins, P. W.: Fizikai kémia II; Tankönyvkiadó, Budapest, 1992
- [12] Adsorbensek és katalizátorok morfológiai szerkezetének tanulmányozása.(Laboratóriumi gyakorlat mérésleírása) Pannon Egyetem
- [13] Liszi J.: Fizikai kémia, VE Egyetemi Kiadó, Veszprém, 1993
- [13] Szántó F.: A kolloidika alapjai, JATEPress, 1995., 54-61., 86-91. o.
- [14] Czinkota, I., Földényi, R., Lengyel, Zs., Marton, A.: Adsorption of propisochlor on soils and soil component – Equation for multi-step isotherm; Chemosphere, 2002, 48, pp. 725-731.
- [15] Lengyel Zs.: Klór-acetanilid típusú herbicidek adszorpciójának vizsgálata talajokon és talajalkotókon; Doktori (PhD) értekezés, Veszprémi Egyetem, 2002
- [16] R. Atkin, V.S.J. Craig, E.J. Wanless, S. Biggs: Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface, Advances in Colloid and Interface Science 103 2003. pp. 219–304
- [17] Samu Gyöngyi: Modellkísérletek szerves szennyező vegyületek és a talajkolloidok közötti kölcsönhatás tanulmányozására, OTDK dolgozat, Pannon Egyetem, Veszprém, 2011.
- [18] Techno Drugs & Intermediates Pvt. Ltd.: 2011.09.10.
<http://www.technodrugs.com/cetyl.htm>
- [19] Földényi R., Samu Gy., Tóth Z.: Formázószeres hatása a talajoldat szervesanyag-tartalmára, *17th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, SZAB, Szeged, 2011. szeptember 19., előadás]
- [20] A. M. Akimbaeva , E. E. Ergozhin: Estimation of Structural and Sorption Characteristics of Activated Bentonite *Colloid Journal*, 2007, Vol. 69, No. 4, pp. 401–406.

Köszönetnyilvánítás

Kiemelten szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Szakácsné Dr. Földényi Ritának, az átadott szakmai tudásért, a rengeteg tanácsért és a folyamatos biztatásért.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. Makó Andrásnak, hogy célt és lehetőséget adott eme dolgozat létrejöttéhez.

Szeretnék köszönetet mondani Kedvesemnek, Merényi Annának, amiért asszisztált a mérések lebonyolításában és amiért kitartott mellettem a nehéz időkben is.

Szeretnék köszönetet mondani kollégáimnak, Samu Gyöngyinek és Rádi Józsefnek, hogy segítettek a mérések kivitelezésében és amiért jó hangulatot teremtettek a laborunkban.

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Kovács József Tanár Úrnak a BET felület meghatározásokért.

Szeretnék köszönetet mondani a Keszthelyi Georgikon Kar Növénytermesztéstani és Talajtani Tanszék minden olyan dolgozójának, akik az adszorbensek jellemzésével kapcsolatos mérések elvégzésével segítségemre voltak.

1. sz. melléklet: A TAMOP pályázat vizsgált talajainak jellemzői

Jellemzők	Szikes	Nemkarbonátos réti talaj	Pszudoglejes barna erdőtalaj	Ramann-féle barna erdőtala (A szint)	Ramann-féle barna erdőtalaj (B szint)	Agyagbe-mosódásos barna erdőtalaj (A szint)	Agyagbe-mosódásos barna erdőtalaj (B szint)	Mészlepedé-kes csernozjom
Származás	Karcag B	Kisújszállás A	Magyarszombatfa B	Keszthely A	Keszthely B	Várvölgy A	Várvölgy B	Kápolnásnyék
DUZZADÓ AGYAG-ÁSVÁNYOK	4	4	5	2	2	2	5	2
ILLIT / CSILLÁM	15	20	8	10	10	3	5	7
KLORIT / KAOLINIT	5	4	6	4	5	2	3	6
KVARC	62	60	62	70	68	76	70	58
K-FÖLDPÁT	2	2	3	2	2	7	4	5
PLAGIOKLÁSZ	12	10	6	12	12	10	10	10
KALCIT	0	0	0	0	0	0	0	10
DOLOMIT	0	0	0	0	0	0	0	2
GOETHIT	0	0	10	0	2	0	3	0
FBET, m²/g	36.28	43.52	31.39	10.32	16.19	7.12	18.32	13.98
Humuszanyag tartalom, %	1.16	1.60	0.28	0.90	0.54	0.77	0.41	2.26
pH	6.92	7.51	5.74	7.04	6.83	6.59	6.64	7.83.
T-érték [mg éé/100 g]	52.96	41.78	19.84	14.79	15.49	10.36	15.94	39.31

2. sz. melléklet: Supragil izotermáihoz vizsgált talajok jellemzői

Jellemzők	Homoktalaj	Barna erdőtalaj	Csernozjom
Származási hely	Dabrony	Tés	Balatonfőkajár
Leiszapolható rész	25,84 %	27,34 %	57,90 %
Karbonát-tartalom	0,70 %	0,77 %	18,30 %
TOC (mg C/g talaj)	16,0	23,4	39,8
Stabilitási koefficiens	0,124	0,12	0,30
pH	5,88	5,94	8,12
CEC	64 µekv/g	62 µekv/g	1282 µekv/g
Fajlagos (BET) felület	3,85 m ² /g	4,98 m ² /g	18,003 m ² /g
Kvarc (%)	55.3	40.3	19.2
Szmektit (%)	18.2	19.5	32.7
Albit (%)	9.9	11.4	2.9
Csillám (%)	4.8	8.3	7.9
Amorf (%)	4.3	7.5	6.3
Mikroclin (%)	3.8	6.7	1.9
Klorit (%)	3.6	3.6	9.8
Kalcit (%)	-	-	10.2
Dolomit (%)	-	-	9.2