



**Nemzeti Közszolgálati Egyetem
Országos Tudományos Diákköri
Konferencia
2023**



**Mágneses nanorészecskék alkalmazása a víztechnológiában:
Magnetit adszorbenssel történő glifozát eltávolítás vizsgálata**

Készítette: Simon Dominik

Témavezetők: Dr. Maász Gábor, Kovács Nikoletta

Mérnöki kar, Pannon Egyetem Nagykanizsa, Körforgásos Gazdaság Egyetemi
Központ, Soós Ernő Kutató-Fejlesztő Központ

A pályamunka lezárásának dátuma: 2023.01.04.

Tartalomjegyzék

Bevezetés.....	1
1. Irodalmi áttekintés.....	1
1.1. Magyarországi vízbázisok helyzete.....	1
1.2. Adszorpció.....	3
1.3. Deszorpció.....	6
1.4. Glifozát, a herbicid hatóanyag.....	7
1.5. Vas-oxid ásványok jellemzése	8
1.6. Magnetit, mint adszorbens.....	9
1.7. Magnetit nanorészecskék előállítása	11
1.8. Környezeti mikroszennyezők meghatározására alkalmas analitikai lehetőségek, módszerek 13	
2. Célkitűzés	13
3. Kísérleti munkák bemutatása	14
3.1. Munka-és balesetvédelmi megfontolások	14
3.2. Anyagok és módszerek.....	14
3.3. A pH adszorpcióra gyakorolt hatásának vizsgálata.....	15
3.4. Fajlagosan adszorbeált többletmennyiség meghatározása	16
3.5. A pH magnetit nanorészecskék ülepedésére gyakorolt hatásának vizsgálata	16
4. Eredmények, következtetések	17
4.1. Az adszorpció pH függése, valamint a rendszer stabilitásának vizsgálata indifferens (NaCl) közegben.....	17
4.2. Nem indifferens (CaCl ₂) közeg vizsgálatának összegzése	21
5. Megbeszélés	23
5.1. A magnetit nanorészecskék felhasználási lehetőségei.....	23
5.2. Mágneses nanorészecskék a víziparban	24
5.3. Módosított MNPK a víztisztításban	25
5.3.1. Katalízis, fotokatalízis, mint lebontási technikák	26
5.3.2. Elektrokatalitikus eljárások	27
5.3.3. Alternatív korszerű oxidációs folyamatok.....	27
5.3.4. Magnetit nanorészecskék regenerálhatósága.....	27
6. Összefoglalás.....	28
7. Irodalomjegyzék.....	29

Bevezetés

Az antropogén tevékenységekből származó szennyezők folyamatosan jelen vannak a vízi ökoszisztémában és mennyiségük évről-évre növekszik, ezért egyre nagyobb hangsúlyt kapnak a szerves szennyezőkkel kapcsolatos kutatások. Egyre gyakoribbak a felszíni és felszín alatti vízszennyezések, ezeknek potenciális ökotoxikológiai, illetve biológiai közösségeket károsító hatása lehet. A környezeti állapot felmérésekhez szükséges analitikai eszközök is jelentős fejlődésen mentek keresztül, amelyeknek köszönhetően vizsgálhatóvá váltak a kis koncentrációban ($\mu\text{g/L}$ - ng/L) jelen levő komponensek is. Ilyen szerves mikroszennyezők például a mezőgazdaság által nagy mennyiségben használt és a környezetben is gyakran megjelenő növényvédőszer (pl.: glifozát), továbbá fertőtlenítési melléktermékek (DBP, Disinfection By Product), endokrin rendszert megzavaró anyagok (EDC, Endocrine Disrupting Chemicals), gyógyszer hatóanyagok, alga- és cianobaktérium- toxinok, egyes metalloidek. Ezen anyagok élő szervezetekre gyakorolt káros hatásának mértékét a kémiai tulajdonságaik, koncentrációjuk, illetve a környezetben való fennmaradásuk időtartama határozza meg.

Az antropogén szennyezők esetében valamilyen diffúz szennyezőforrás a jellező, amely lehet agrártevékenységekből származó különböző szerves növényvédő szer, illetve háztartásokban használt fertőtlenítő szerek és kozmetikumok. De nem elhanyagolható a pontszerű szennyezés sem, hiszen az ipar és a szennyvíztelepek területén felhasznált vegyszerek vízkészletbe jutása is nagyon jelentős és fontos tényező. Ezek a szerves mikroszennyezők a környezetbe jutásuk után beoldódhatnak a vizekbe, illetve biokémiai átalakulásokon mehetnek keresztül. A legtöbbek általában nem bomlanak le gyorsan, ezáltal sokáig kimutathatók az adott víztestben. Az ilyen mikroszennyezőket prezisztenseknek nevezzük. Az álprezisztens szennyezők folyamatosan jelen vannak a környezetben és az utánpótlásuk is folyamatos (Goda et al., 2021).

1. Irodalmi áttekintés

1.1. Magyarországi vízbázisok helyzete

A Magyarországon lévő vízbázisok több mint 95%-a felszín alatti vízbázis, amely magában foglalja a talajvizet, parti szűrésű vizet, rétegvizet és karsztvizet. Ezen vízbázisok között, a kitermelhető nyersvíz minőségét illetően jelentős eltérések figyelhetők meg, ugyanis igaz, hogy az egyes vízáadó rétegek különböző mélységekben helyezkednek el, viszont kevés az a szennyeződésektől vízzáró réteggel elválasztott vízbázis, amelyben nem mutatható ki semmiféle szennyező anyag.

A talajvíz, más néven felszín közeli víz, a kőzetréteg felső 20 méterében, az első vízzáró réteg felett elhelyezkedő vízvezető réteg hézagait teljesen kitöltő szabad felszínű víz. E vízforma

felett nem található vízzáró réteg, ezért az általában pontszerű szennyezésből fakadóan a szennyező anyagok szinte korlátlanul bemosódnak. Legnagyobb veszélyt az jelenti, hogy a különböző lokális és intermedier talajvíz mozgásnak köszönhetően a szennyezők nagy területeken terjedhetnek szét, és ezáltal az esetleges kármentesítések is jóval nehezebben végezhetőek el.

A parti szűrészű víz a felszíni vizek partjai mellett, felszín alatti áramlásból származó víz, melynek legalább 50%-a felszíni forrásból származik, amely jó vízvezető, permeábilis, törmelékes üledékes közeg közvetítésével jut el a vízbázist termelő kútba. A szivárgás során főleg mechanikai, fizikai, kémiai és biológiai folyamatok zajlanak, amelynek eredménye képpen a felszíni vizek lebegő-és szervesanyag tartalma, illetve a mikrobiológiai paraméterek javulnak jelentős mértékben. Ezen vízbázisokat veszélyeztető szennyezőforrások egyaránt származhatnak diffúz és pontszerű szennyezésből. A szennyező anyagok rendkívül változatosak lehetnek, melyek gyakran nehezen bontható, prezisztens vegyületek, viszont az eltávolításukra már léteznek korszerű technológiák.

Rétegvíznek tekintjük azt a két vízzáró réteg közötti vizet, amely néhány 100 méter és több km közötti mélységben helyezkedik el. Nagy mélysége és a vízzáró rétegek miatt a felszíni hatásoktól és szennyeződésektől védett, viszont nagy mennyiségben történő kitermelés esetén az utánpótlódás a felszín közeli rétegekből történhet, amely pontszerű szennyeződéseket magával hozhat. Viszont a víz másik része úgynevezett juvenális víz, azaz olyan rétegvíz, amely sosem volt még a felszínen és annak közelében, ezért általánosságban elmondható, hogy ez a fajta vízbázis mondható a leginkább alkalmasnak emberi felhasználás szempontjából. Nagy mélysége miatt mélyfúrású kutakkal oldható meg a felszínre emelése. Az ilyen közegekben jelen levő természetes szennyezői a mangán, vas, arzén, metán, szén-dioxid, melyeket gyakran ipari töltetes szűrő berendezésekkel távolítanak el.

A mészkő hegységek repedéseiben összegyűlt részvizet karsztvíznek nevezzük. Minőségi szempontból hasonlít a rétegvízhez, viszont a nyílt karszt hajlamosabb a szennyeződésekre, ellenben a zárt karszttal. Pontszerű szennyezőforrások kis mértékben veszélyeztethetik őket, ugyanis ezek a vízbázisok a vízvezető kőzetek repedésein keresztül kapcsolatban állnak a felszín közeli vizekkel, ahonnan az utánpótlást kapják.

A felszíni ivóvízbázisokra nézve, körülbelül két nagyságrenddel kevesebb található hazánkban, mint felszín alatti vízbázisokból, viszont megtalálhatóak folyók, tavak és tározók is egyaránt. Habár ezen vízbázisok vízminősége jónak mondható, de számos oldott és oldhatatlan szennyező, kolloid méretű szennyező és szerves mikroszennyező található bennük, ezáltal a víztisztítás technológia külön lépcsőjét igénylik és számos plusz költséggel terhelik az

üzemeltetést. A szennyeződések általában szennyvíztelepkeről és transzmisszió révén emberi tevékenységek által kerülhetnek a vízbázisokba (Goda et al., 2021).

Hazánk különleges, sajátos helyzete miatt nagy mennyiségben áll rendelkezésre felszín alatti víz, melyek közül a rétegvízből nyerjük ki a legtöbb emberi felhasználásra szánt vizet, viszont ugyancsak jelentős mennyiségű vizet nyerünk ki ártézi kutakkal parti szűrést alkalmazva. Ezt számos, még fejlődő ország sajnos nem engedheti meg, és kénytelen olyan felszíni és felszín alatti vízbázishoz nyúlni, amely rengeteg szennyezőt tartalmaz, ezért az ezekhez hasonló területeken a humán felhasználás potenciális veszélyeztetettsége áll fent.

Ezen vizek tisztítását leggyakrabban adszorpció, oxidáció, membránszeparációs műveletekkel végzik, de a közeg tisztítása a szennyeződéstől függően történhet még például AMF (Vas-és mangántalanító), MMF (Multimédia szűrő) és AS (Arzénmentesítő) ipari töltetes szűrő berendezésekkel is. A fejlődő technológia miatt már kézen foghatóak speciális komplex ipari berendezések is, viszont a folyamatosan növekvő és újonnan megjelenő egyre súlyosabb szennyezők hatására fontos, hogy hatékony, gazdaságos, illetve új tisztítás-technológiai alternatívák kerüljenek kidolgozásra.

1.2. Adszorpció

Az adszorpció, mint tisztítási mód gyakorlati alkalmazása kiemelt jelentőségű a környezetvédelem és ipar területein is egyaránt. Jelentős szerepe van a szerves szennyezőanyagok eltávolításában, viszont egy olyan eljárás is egyben, amely rendkívül költséges és kis mennyiségű, nagy szervesanyag tartalmú szennyvizek esetén produktív.

Az adszorpció definíció szerint egy olyan vegyipari művelet, amelynek segítségével a vízben lévő szennyezőanyagok, gázok, gőzök, folyadékokban oldott vagy diszpergált szilárd anyagok, kolloidok a szilárd anyag (pl.: adszorbens, granulált vagy porított aktív szén, bentonit, magnetit, stb.) felületén megkötődnek. A művelet minden olyan esetben megvalósítható, ha olyan nagy fajlagos felületű szilárd anyag (szemcseátmérő általában 0,05-10 mm) áll a rendelkezésre, amely nem oldódik a vele közvetlenül kapcsolatba lépő fázisban. Az a felület, ahol az oldott anyag megkötődik, az adszorbens, amely vagy poláris és hidrofíl, vagy apoláris (szén alapú, hidrofób anyagok), esetleg polimer lehet (Bakk Bálint, 1976).

A folyadékok, oldott anyagok szilárd felületen történő megkötődése általában reverzibilis folyamat, vagyis a körülmények változásai miatt az adszorbeált molekulák deszorbeálódást szenvednek. Az adszorbensek regenerálhatók visszamosási folyamat beiktatásával, ennek köszönhetően a megkötött anyagok leoldódnak az adszorbens felületéről, így egy újra használható megkötésre alkalmas felületet kapunk. Viszont minden visszamosásnál számolni

kell az adszorbens minőségének romlásával. Fontos, hogy az adszorpció nem ártalmatlanítja a szennyező anyagot, ugyanis a regenerálás után ugyanúgy megjelenik, csak kisebb térfogatban, viszont nagyobb koncentrációban. Az ártalmatlanítás egyes esetekben termikus kezelésekkel is megvalósítható. Oldatból történő adszorpció során nagyon fontos a szilárd felület nedvesítése, amely során a folyadékfázis általában levegőt szorít le a szilárd anyag felületéről. A nedvesedés annál eredményesebb, minél kisebb a két határfelület közti polaritásbeli különbség. Az ilyen folyamatokban az adszorbens felülete mindig teljesen borított, a határfelületi fázisban lévő komponensek aránya változik meg, ami azt jelenti, hogy az adszorpciós rétegben más az összetétel, mint a vele egyensúlyban lévő folyadékfázisban. A határfelületi réteg kialakításához vezető feldúsulást nevezzük szorpciónak. A kialakuló réteg vastagsága az érintkező fázisok kölcsönös tulajdonságaitól függ (Emese, 2015).

Az adszorbens és adszorptívum között kialakuló kölcsönhatás alapján megkülönböztetünk fizikai adszorpciót, vagy fiziszorpciót és kémiai adszorpciót, vagy kemiszorpciót. A fizikai adszorpció során az atomok, molekulák másodlagos kötéssel, pl. van der Waals- kölcsönhatás útján kötődnek az adszorbens felülethez. A folyamat reverzibilis. Ezek a kölcsönhatások gyengék, ugyanis az adszorpció során felszabaduló energia csekély. Környezetvédelmi szempontból nagy jelentősége van a fiziszorpciónak, ugyanis viszonylag könnyen eltávolítható a molekula az adszorbens felületéről, ezáltal regenerálható.

A kémiai adszorpció, vagy kemiszorpció a szilárd anyag és az abszorbeálódó anyag közötti kémiai kölcsönhatás eredménye. Az ütköző részecske itt már elsődleges, többnyire kovalens kémiai kötést létesít a felülettel és igyekszik a maximális koordinációs számok kialakítására, ezáltal az entalpiája is szinte 16-20 szorosa a fiziszorpciónak. A kemiszorbeált molekula kémiai tulajdonsága és reakciókészsége megváltozik, sőt akár szét is hasadhat darabokra, ezért kontakt katalizátorként is használhatóak azok az adszorbensek, amelyek kemiszorpciót tudnak biztosítani. A kemiszorpció esetén a kötés általában annyira erős, hogy az adszorptívum koncentrációjának nullára csökkentésével sem szakad fel. A deszorpció után pedig az adszorptívum eredeti formában már nem nyerhető vissza, ezért ez a folyamat irreverzibilis (Atkins & Julio de, 2006; Dr. Kopcsa, 1984).

Az adszorpció mértéke függ az adszorbens fizikai és kémiai tulajdonságaitól, az adszorbeálódó anyag sajátosságaitól, a hőmérséklettől, továbbá folyadék fázisban a közeg pH-tól és ionerősségétől, egyéb szennyezők jelenlététől. Jelentős szerepet tölt be ezek között a hőmérséklet. Fiziszorpció esetén a hőmérséklet emelkedésével általában csökken a megkötött részecskék száma. Előfordulhat azonban az is, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten végbe nem

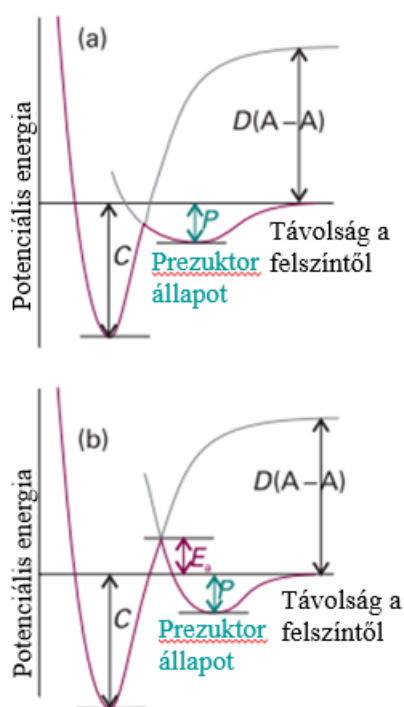
menő folyamatok magasabb hőmérsékleten játszódhatnak (pl. egyes kemisorpciók folyamatok során) (Dr. Vámos Endre, 1964).

A pH függő töltéseket hordozó magnetit esetén az adszorpciók folyamatok lezajlásában nagy szerepe van a pH-nak, mivel a felületen protonálódás és deprotonálódás is játszódhat. Továbbá, a glifozát, mint adszorptívum oldatbeli töltésállapota vagy disszociációs állapota is befolyásolja az adszorpció mértékét. Erős elektrolit oldatok esetében, amely kísérletem során NaCl-os közeg, Na^+ és Cl^- ionok vannak jelen a pH-tól függetlenül. Gyenge elektrolitok vizes oldata esetén viszont már pH függő, hogy milyen molekuláris állapotban vannak jelen az ionok. A glifozát amino csoportja protonálódhat. Minél savasabb a közeg, annál jobban protonált forma alakulhat ki. Deprotonálódás során negatív töltésű lesz a részecske, viszont az amino csoporton ez ritkán jelentkezhet. A deprotonálódás a karboxil csoporton, illetve a foszfát csoporton játszódhat le.

A különböző pH értékeken a felületi töltésállapotok nagymértékben eltérnek, amik jelentősen befolyásolják az adszorpció mértékét. A pH 3-4 tartományban erősen pozitív töltésűek a magnetit nanorészecskék. A glifozát amino csoportjai minimálisan protonált formában vannak, és legfeljebb a foszfát csoport tud disszociálni. Az adszorbens felülete pozitív töltésű, az adszorptívum viszont nem annyira negatív, hogy a felülethez vonzódjon, ezért ebben a pH tartományban kissé hátrányos helyzet alakulhat ki az adszorpcióhoz. A pH 6-7 tartományban pozitív töltésű az adszorbens felülete, a glifozát pedig negatív töltésű anionos formában van jelen, amely az adszorpció szempontból előnyös. 8-as pH felett viszont a magnetit negatív töltésűvé válik és a glifozát is negatív töltésű, ezáltal taszítás lép fel a két fél között. Az adszorpció mértéke csökken a megváltozott töltések miatt.

Az adszorpció mértékét jelentősen meghatározza az ütköző részecskék energia tartalma (1.ábra). Az adszorbens felületéhez közeledve a részecske energiája csökken, továbbá a kemisorpciót megelőző prekursor állapothoz közelít. A folyamatok során gyakran disszociáció játszódik le, ekkor a molekula kemisorbeált állapotba kerül. Erre a folyamatra a kötések megnyúlása a jellemző, amelynek köszönhetően az energianövekedés hirtelen energiaesésbe megy át. Fontos, hogy a potenciális energianövekedés akkor is bekövetkezhet, ha nem történik disszociáció, ugyanis az adszorbens kötése átrendeződnek az érkező molekula hatására. Általában ezen folyamatoknak köszönhetően kialakul az úgynevezett potenciális energiagát, amelynek a nagysága kicsi. Ezáltal a kemisorpció nem igényel nagy aktiválási energiát, továbbá a folyamat is gyorsan végbemegy. A folyamat lassan is végbemehet olyan esetekben, amikor az aktiválási energia nagy értéknek felel meg. A részecskék megkötődésének sebessége attól is függ, hogy az adszorbens milyen mértékben képes termikus mozgás

formájában szétoszlatni a felületébe ütköző molekulák energiáját. Attól függően, hogy a felület milyen mértékben borított, a megkötődési valószínűség is változik. Ez általában a felület borítottságának növekedésével csökken (Atkins & Julio de, 2006; Bakk Bálint, 1976; Dr. Kopcsa, 1984; Dr. Vámos Endre, 1964).



1. ábra: Potenciális energiadiagram kétatomos molekulára nézve kemisorpció esetén, ahol az y tengelyen a potenciális energia nagysága, az x tengelyen pedig a felülettől való távolság mértéke van ábrázolva. P a nem disszociatív fizisorpció (prezuktór állapot) és C a kemisorpció entalpiáját jelöli. A görbék relatív helyzete mutatja az adszorpciós folyamatok aktiválási energiaigényét (E_a)(b) (Atkins & Julio de, 2006).

1.3. Deszorpció

A deszorpció egy ugyancsak fizikai folyamat, mely során egy felületről a már korábban adszorbeált anyag szabadul fel akkor, amikor már a környezet változása lehetővé teszi, hogy leküzdje azt a kötőenergiát, amely az adszorbens felületén tartja.

Jelentős aktiválási energiát igényel, ugyanis a menteni kívánt részecskék potenciális energiája elenyésző, mivel azok egy úgynevezett potenciálgödörben tartózkodnak (Atkins & Julio de, 2006). Sokféle típusa létezik attól függően, hogy milyen mechanizmus választja el az adszorptívumot az adszorbensről.

1.4. Glifozát, a herbicid hatóanyag

A glifozát, N-(foszfonometil)glicin egy poláros peszticid, amelyet általában izopropilamin só formájában állítanak elő, a mezőgazdaságban totális gyomirtásra használják.

Amfoter karakterű molekul, amely a foszfonoglicin kémiai csoportjába tartozik, vagy álatánosabban a szerves foszfonát gyomirtó szerek közé. Fő bomlásterméke az amino-metil-foszfonsav (AMPA). A molekula képletében számos disszociálható hidrogén található, különösen a foszfátcsoport első hidrogéne. Oldhatóság szemszögből az apoláris szerves oldószerekben nem oldódik és mivel az erős intermolekuláris hidrogén kötések stabilizálják a kristályrácsot, amely az alacsony vízdoldhatóságot okozza, ezért vízben jelentős mértékben oldódik. A glifozát különböző sói jobban oldódnak szerves oldószerekben is. Az intenzív felhasználása olyan környezeti szennyeződésekhez vezet, amely rendkívüli romboló hatást fejt ki az egész ökoszisztémában, az állatoktól kezdve a növényeken keresztül egészen a mikroorganizmusokig. A peszticid maradékok és bomlástermékek a táplálékláncban feldúsulhatnak, ezáltal a magasabb rendű élőlényekben súlyosabb hatást válthatnak ki (Singh et al., 2020).

Ennek eredménye képpen számos hatáság figyelmét felkeltette és egyre több irodalom is kezdett foglalkozni ezen peszticid és bomlástermékei toxikus/ negatív hatásával.

Például a Nemzeti Rákkutatási Ügynökség (IARC, International Agency of Research on Cancer) 2015-ös publikációja szerint a glifozát „2A” csoportba tartozó valószínűleg rákkeltő vegyület az ember és élőlények számára. 4 szakértői testület komoly állatbiológiai, toxikológiai, epidemiológiai vizsgálatokkal is alátámasztva bírálta a glifozát káros hatásait. Arra a következtetésre jutottak, hogy egyik területen sem jelent kiemelkedő fenyegetettséget az élőlényekre, emberekre nézve. Ezen bizonyítékok áttekintését követően arra jutottak, hogy az ügynökség korábbi megállapítása nem releváns, és a glifozát nem humán rákkeltő anyag (Williams et al., 2016). Ezzel szemben az Egyesült Államok Környezetvédelmi Ügynöksége (US EPA, United States Environmental protection Agency) „E” csoportú nem rákkeltő szernek minősítette és 3 fő okból jutott ellentétes következtetésre. Az EPA értékelése egyrészt technikai glifozáttal kapcsolatos tanulmányokon alapult, és nem tartalmazott szinte semmilyen olyan tanulmányt, elemzést, amely a bomlástermékek és egyéb glifozát alapú szerek hatását vizsgálja. Másrészt olyan nem publikált tanulmányokra hivatkozott, amelyek 99%-ban negatív tapasztalatúak voltak, ellenben az IARC-kal, akiknél több mint 70% pozitív értékelésű tanulmány állt rendelkezésre mankónak. Végül olyan átlagos expozíciókra összpontosított, amelyek csak a normál, átlagos, lakossági ételmisszer, ételmezési célú felhasználást tett lehetővé, szemben az IARC fokozottan magasabb foglalkozási, étrendi expozíciós

tanulmányokat jelentetett meg (Benbrook, 2019). Az Európai Élelmiszerbiztonsági Hatóság (EFSA, European Food Safety Authority) pedig a két előzőleg megemlített fél közötti szemléletmódot erősítette, ugyanis szerintük a glifozát erősen rákkeltő hatású lehet akár emberekre is nézve, viszont ezt sajnos nem támasztja alá semmilyen kísérleti bizonyíték sem. Az EFSA fontosnak tartja az esetleges korábban más hatóságok, ügynökségek által kinyilatkoztatásra szánt értékelések hiányosságainak javítását, illetve korrigálását is (Portier et al., 2016).

1.5. Vas-oxid ásványok jellemzése

Az újfajta, egyre veszélyesebb antropogén eredetű szerves mikroszennyezők eltávolításához, megkötéséhez egy speciális tulajdonságú, a vas-oxidok csoportjába tartozó ásványt, a magnetitet (Fe_3O_4) választottam, amellyel célzott eltávolításokat lehetséges elvégezni.

Ez az ásványfaj az egyik legnagyobb mennyiségben előforduló oxidásvány a kontinentális kéregben a magmás, üledékes és metamorf kőzetekben is egyaránt. Már a XX. századtól nagyon fontos indikátor ásvány a kőzetgenetikai és geokémiai vizsgálatokban, illetve bizonyos nanométerekben a szuperparamágneses tulajdonsága miatt rendkívül előnyös tulajdonságokkal rendelkezik a gyógyszeripar, orvostudomány, bio- és nanotechnológia számára is (Baumgartner et al., 2013).

A vas (Fe) a litoszféra és asztenoszféra egyik nagyon gyakori eleme, az alumínium (Al) után a második helyen állva. Javarészen szilikátokban fordul elő, de az oxidban előforduló formái is gyakoriak és felettébb fontosak gazdasági szempontból. Összesen 16 db ismert vas-oxid ásvány létezik, amelyek között vas-oxidot, vas-hidroxidot és vas-oxihidroxidot különböztethetünk meg. A magmás kőzetek mállása során vas oldódik ki, melyből keletkeznek a vasérclepek. Az oxidációs övekben pedig kristályosodnak és oxihidroxidok, majd oxidok, illetve hidroxidok keletkeznek. A vas-oxidok természetes felszíni környezetben túlnyomó részben kisebb, mint 100 nm-es méretűek (szinte minden vas-oxid végig megy egy nanofázisú állapoton a kialakulása során), illetve nem rendelkeznek szép kristályosodott formával. Ez azzal magyarázható, hogy a keletkezésük környezete általában alacsonyabb hőmérsékletű és szennyezésre utaló körülmények is egyaránt előfordulhatnak. A vas-oxidok oldódását, kicsapódását és növekedését nagy mértékben befolyásolja a közeg pH-ja, a hőmérséklete, az aktivitása és a szerves anyag tartalma (kristályok aggregációjának segítése, vagy stabilitás az aggregáció ellen) is (Nyirő-Kósa, 2010).

1.6. Magnetit, mint adszorbens

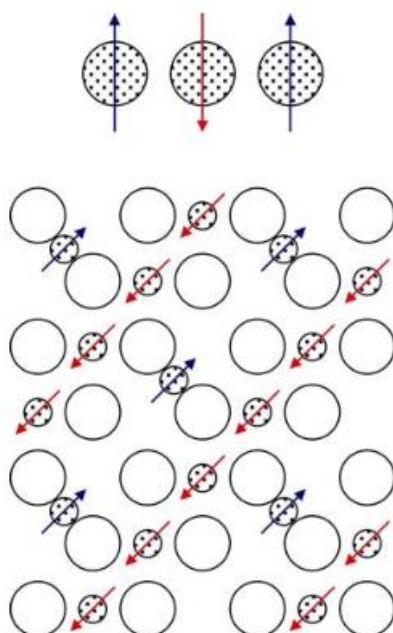
A nanoméretű magnetit technológiai alkalmazása napjainkban már komplexnek mondható. A magnetit adszorbensként történő használatánál nagyon fontos a nagy fajlagos felületű nanoméretű részecskék előállítása, ugyanis meghatározó, hogy minél nagyobb felületen történjen meg a kötési reakció. Az általában használt 8-10 nm-es részecskék fajlagos felülete körülbelül $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Továbbá az adszorbensek kiválasztáshoz nagy hangsúlyt kell fektetni a gazdaságosság kérdésére, illetve arra is, hogy a különböző technológiai elvárásoknak megfeleljen az adott adszorbens (Farkas Attila, 2001; Juhászné Szalai, 2021).

A paleomágnesesség fizikáját tekintve számos csoportra bonthatjuk az ásványok mágneses tulajdonságait, melyek között a magnetit a ferrimágneses anyagok közé sorolható. Ezekben az anyagokban a kristályszerkezet miatt nem egyenlő az egymással ellentétes irányú spinek száma, ezért akkor is mágnesesek, ha kívülről nem hat rájuk mágneses tér (4.ábra) (Babinszki, 2008). Bizonyos méret alatt pedig csak a külső mágneses tér hatására mutatnak mágnesességet, melyet szuperparamágnesességnek neveznek, a határa pedig 20-30 nm között található (2-3.ábra) (Baumgartner et al., 2013).



2-3. ábra: Kísérleti munkám során látható szuperparamágneses jelenség, amely során az oldatba vitt magnetit nanorészecskék mágnesezhetősége használható ki, mely előnyös tulajdonság lehet a víztisztítás során

A makroméretű magnetit részecskék jóval kisebb mágneses térrel rendelkeznek, mint a nanoméretű szemcsék. Ez azt jelenti, hogy az egy domainnel rendelkező nanoméretű részecskékben az elektronok spinjei azonos irányban állnak, amelyek összeadódva sokkal nagyobb mágneses teret eredményeznek, mint a több domainnel rendelkező makroméretű részecskékben, ahol az ellenkező vektorú domaineik kioltják egymást (Juhászné Szalai, 2021).



4. ábra: Mágneses momentumok a ferrimágneses anyagokban (Babinszki, 2008)

Ezen nanoanyagok víztisztító rendszerben történő alkalmazásával jóval kevesebb hulladék keletkezik a felhasználás után is, mivel nagyon nagy a felületük, és nagyon jól illeszkednek az adszorpciós folyamatokhoz. Főként a vas-oxidokból nyert nanoanyagok rendelkeznek ilyen tulajdonságokkal, hisz többek között jellemző rájuk a szuperparamágnesesség, illetve biokompatibilitás. Az elmúlt időszakokban több tanulmány is foglalkozott a mágneses nanorészecskék víztisztításában történő felhasználására. Vannak, ahol nanoadszorbensként használják őket eltávolítási hatékonyság növelésére, illetve végeztek már olyan kísérleteket is, ahol fotokatalizátorként alkalmazták őket a természetes szennyeződések leválasztására, vagy kevésbé letállissá alakítására (Namdeo, 2017).

Magnetit nanorészecskéket alkalmaztak már többek között arzén fémion, réz fémion, króm fémion, uránium fémion, ólom fémion és egyéb fémionok eltávolítására is (Namdeo, 2017).

A közelmúltban fellendültek a szerves szennyezőkkel kapcsolatos kutatások, ugyanis egyre gyakoribbak a felszíni és felszín alatti vízszennyezések, ezeknek potenciális ökotoxikológiai, illetve biológiai közösségeket károsító hatása lehet. A legtöbb tanulmány a felszíni vizek és szennyvízrendszerek szerves komponensek által terhelt hatásaira és további sorsára összpontosított. A későbbiekben pedig számos kutatást indítottak ezen természetes újonnan keletkező szerves szennyezők (EOCs, Emerging organic contaminants) és mesterséges szennyezők vas-oxidokkal történő leválasztására. Az adszorpciós tulajdonságok javítására már számos tanulmány születet, amelyekben többek között felületaktív anyagokkal történő bevonatolások állnak a középpontban (Namdeo, 2017).

1.7. Magnetit nanorészecskék előállítása

A vas oldataiból történő kinyerése során kézenfekvő olyan eljárások felé fordulni, amelyek az elemi vas, a magnetit, a maghemit és még pár vas-oxid vegyület mágnesezhetőségét igyekszik kihasználni. Abban az esetben ugyanis, ha sikerül az adott rendszerben lévő vastartalmat mágnesezhető formába hozni, akkor egy egyszerű fizikai (erős elektromágnes) szeparációval elválasztható a kinyert anyag az „anyaoldattól”. A magnetit hasonlóan más vas – oxid vegyületekhez vihet magával a kristályrácsba zártan, vagy a felületére tapadva más fémeket, de a jelenleg még mindig ez az a forma, ahol a legkevesebb szennyezés mellett lehet a legtöbb vasat kinyerni oxid formában.

A világ fejlődésével, modernizálódásával az alkalmazási igények is modernizálódnak és ezen technológiák már egyre változatosabb alakú, méretű, szerkezetű és összetételű részecskéket igényelnek. A nanorészecskék előállítására alkalmas módszereket kétféle módon csoportosíthatjuk. Az egyik szerint a különbséget az jelenti, hogy a nanorészecskéket több kisebb méretű szemcséből építik fel („bottom-up” módszer), vagy aprítással, nagyobb méretű anyagokból („top-down” módszer) állítják elő (Albert, 2020).

A heterogén rendszerből történő kolloid rendszer előállítása („top-down”) esetén az őrlési eljárások nehezebben irányíthatóak, kontrollálhatóak, továbbá a kapott anyag homogenitása méretét és alakját tekintve nehezen biztosítható. Ezért inkább a homogén irányból történő előállítási módszerek („bottom-up”) terjedtek el jobban, amelyek között szerepelnek: ko-precipitációs eljárások; hőbomlásos, hidrotermális, mikroemulziós, szol-gél reakciók; szonokémiai, mikrohullámmal támogatott, polioil reakciók (Niculescu et al., 2022).

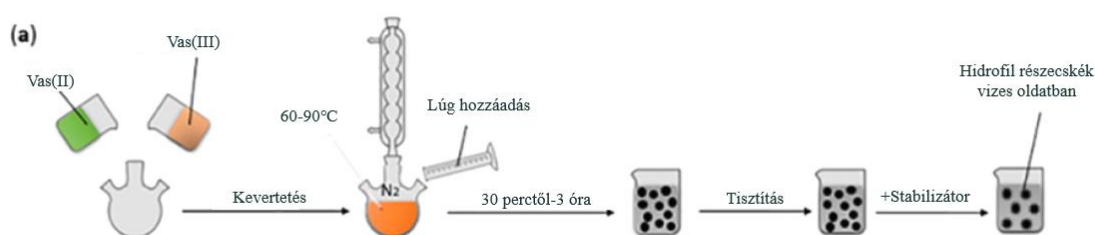
A másik csoportosítási mód szerint a szemcsék előállítási módjuk alapján keletkezhetnek fizikai, kémiai, illetve biológiai eljárással. A kémiai módszerek kontrollálhatóságuk és adaptív tulajdonságuk miatt a legelterjedtebb előállítási módszerek (Albert, 2020).

A magnetit (Fe_3O_4) szintéziséhez alapvetően két reakció feltételnek kell teljesülni. Az egyik peremfeltétel az, hogy a szintézisoldatban a $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ ionok aránya 2:1-nek feleljen meg. A másik fő feltétel pedig, hogy a reakcióközeg kémhatása $\text{pH}=10$ körül legyen, de a reakció $\text{pH}=9-12$ -es tartományban is lejátszódik. Nanorészecskék szintézise esetén ideálisnak tartják az oxigénmentes redukáló közeg biztosítását, illetve olyan felületaktív anyagok alkalmazását, amelyek segítségével elkerülhető a nanoszemcsék összetapadása. A megfelelő reakció lejátszódásához a közeget általában melegíteni is szokták.

A kémiai oldatfázisú szintézis utak esetén három megközelítés létezik, amelynek számos variációját vizsgálták már kutatók.

A legegyszerűbb esetben a magnetitképzéshez szükséges $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ ionokat a megfelelő 2:1-es sztöchiometriai arányban biztosítják a reakcióközegben, majd azt állandó kevertetés mellett lúgos (pH=8-14), nem oxidáló közegbe csepegtetik, miközben a lúgot melegítik (60-90 °C). Ezt nevezik ko-precipitációs eljárásnak (5.ábra), és a következő reakcióegyenlettel jellemezhetjük: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

Látható, hogy a vassókhoz nem lúg, hanem hidroxid ionos (OH^-) bázis lett hozzáadva, ezáltal elkerülve a lúgos égés balesetveszélyességét. A reakció által pedig magnetit és víz képződik.



5. ábra: Kémiai úton történő magnetit nanorészecskék képzése ko-precipitációs eljárással. Az ábrán láthatóak a folyamat lépései: vas(III) és vas(II) ionok megfelelő arányú bemérése után folyamatos kevertetés alatt lúgos közeg hozzáadása történik nagy hőfokú melegítés alatt, majd bizonyos idő után (kb. 30perc- 3óra) megtörténik a részecskék képződése. Ezt követően a közeg tisztítása, továbbá stabilizátor hozzáadása szükséges, hogy szép magnetit nanorészecskéket kapjunk vizes oldatban (Niculescu et al., 2022).

A módszer rendkívül egyszerű, sikere is ennek köszönhető, továbbá a nagy hozamnak, csökkentett időigénynek és a jól kivitelezhető ipari alkalmazásnak. További nagy előnye, hogy a részecskék tulajdonságai a vassók arányának és a reakcióközeg pH értékének gondos beállításával szabályozhatóak. Az eljárás hátrányt is hordoz magával, ide sorolható a széles részecskeméret eloszlás és az erős alapanyag szükséglet. Ipari környezetben történő alkalmazása is rejthet veszélyeket, ugyanis az erős lúgok égése életveszélyes lehet. Ennek elkerüléséhez gyenge bázisok is alkalmazhatók az előállítás során, viszont számolni kell a lassabb kicsapódási sebességgel (Niculescu et al., 2022).

A redukzív eljárások során Fe^{3+} oldatokból indulnak ki, ahol a megfelelő $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ arány kialakítása érdekében szükség van a Fe^{3+} kontrollált mennyiségben történő redukálásra. A redukcióhoz szervetlen (pl.: NaBH_4 , NaSO_3) és szerves vegyületeket is alkalmazhatnak. Harmadik esetben Fe^{2+} ionokból indulnak ki, ahol irányított és kontrollált oxidációra van szükség. Az ilyen esetekben általában KNO_3 -ot, mint „lúgy” oxidálószer alkalmaznak. A megfelelő arányok beállítása után minden esetben a kémhatás lúgos irányba történő emelésével

lehet a magnetit szintézist támogatni. Az így előállított magnetitet ezt követően általában etanollal mossák vagy rövid ideig 100-150 °C között izzítják (Kahani & Jafari, 2009).

1.8. Környezeti mikroszennyezők meghatározására alkalmas analitikai lehetőségek, módszerek

A környezeti mikroszennyezők megjelenésével az utóbbi évtizedekben az ezek kimutatására alkalmas analitikai eszközök és mintaelőkészítési módszerek is jelentős fejlődésen mentek keresztül. A nagy polaritással és töltéssel rendelkező vegyületek még mindig nagy problémát jelentenek az elemzésekben és ezáltal a környezetben való előfordulásukról, sorsukról, lehetséges ökológiai hatásukról is kevesebb ismeretünk van. Viszont napjainkra már számos minta előkészítési és elválasztási műveletet fejlesztettek ki, hogy a poláris és ionos vegyületek elemzését is könnyítsék (Knoll et al., 2020; Zwiener & Frimmel, 2003).

A glifozát és egyéb vizekben található foszfort tartalmazó herbicidek kvantitatív meghatározására a megfelelő mintaelőkészítést követően leggyakrabban ionkromatográfiát (IC), ionkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometriát (IC-MS), induktív csatolású plazma tömegspektrometriát (ICP-MS), és nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometriát (HPLC-MS) alkalmaznak.

2. Célkitűzés

A kutatási munkám célja megfelelő szelektivitású és hatékonyságú módszer kidolgozása az egyik legnagyobb mennyiségben megjelenő herbicid hatóanyag, a glifozát vízből történő eltávolítására. A glifozát megkötésére a vas-oxidok csoportjába tartozó speciális mágneses tulajdonságú magnetit nanorészecskék lehetnek alkalmasak. A munka során ko-precipitációs módszerrel előállított magnetit nanorészecskéken vizsgálom a pH és az ionerősség hatását az adszorpcióra, valamint a nanorészecskék szeparálhatóságára. A maximális adszorpciós kapacitás eléréséhez fontos az adszorpciós körülmények beállítása/optimalizálása. Emellett viszont figyelembe kell venni a valós körülmények között várható gyakorlati hasznosíthatóságot is. Így a különböző pH értékeken mért adszorbeált mennyiségek összehasonlításakor nem feltétlenül a leideálisabb érték, hanem egy gyakorlati szempontból optimális tartomány kiválasztása a cél.

A gyakorlati hasznosíthatóság szempontjából az adszorbens tisztított víztől történő szeparálhatóságát tekintve kiemelt szerepe van a vas-oxid nanorészecskék vizes szuszpenziójának kolloidális stabilitásának különböző körülmények között.

Kulcsfontosságú szerepet tölt be az is, hogy az eljárás során felhasznált anyagok környezetbarátak és relatíve kedvező árúak legyenek, tekintettel a magnetit nanorészecskék előállítására is.

3. Kísérleti munkák bemutatása

3.1. Munka-és balesetvédelmi megfontolások

A kísérletek megkezdése előtt fontos tisztázni, hogy milyen oldatokkal fogunk dolgozni, mennyire ártalmasak, valamint milyen egyéni védőeszközöket igényelnek. A mérés alatt különleges veszélyt jelentő eszközzel és anyaggal sem dolgozok, ezért a konzultációt követően laboratóriumi köpenyt, illetve gumikesztyűt szükséges felhúzni. Glifozát oldat és a pH beállításnál használt sav és lúg oldatok bőrrel való érintkezéseinek elkerülésének érdekében ajánlott a gumikesztyű használata.

3.2. Anyagok és módszerek

A kísérleti munkám során használt glifozát analitikai standard-et (Glyphosate, N-(Phosphonomethyl) glycine, PESTANAL) a Sigma-Aldrich-től vásároltuk. Az analitikai tisztaságú nátrium-kloridot a REANAL RT., a kalcium-kloridot (Calcium chloride dihydrate, 99+%) az ACROS ORGANICS gyártotta. Az ultratiszta vizet Rephile GENIE A víztisztító rendszerrel állítottuk elő. Az adszorbensként használt, ko-precipitációs módszerrel előállított magnetit nanorészecskék 11,8 g/100g-os szuszpenzióját készen kaptam. A kísérleteket szobahőmérsékleten ($21\pm1^\circ\text{C}$) és légköri nyomáson végeztem el.

A minták pH beállítására ARGENTHAL ezüstion-mentes elektrolitot tartalmazó referenciarendszerű elektódát használtam, amely kis átmérőjű kombinált elektódával van szerelve, ezáltal ideálisan alkalmazható a kis térfogatú mintákon is. A magnetit szuszpenzió homogenizálásához REALSONIC ultrahangos laborkádát használtam. A mintákat DLab MX-RL-PRO forgó-keverő berendezésen kevertettem. A adszorbens és a felülúszó elválasztásához OHAUS FRONTIER FC5816R hűthető asztali laboratóriumi centrifugát használtam. Az egyensúlyi felülúszók glifozát koncentrációját a kutatócsoport munkatársai Waters Xevo TQ-S micro hármass kvadrupol tömegspektrométerrel kapcsolt ACQUITY UPLC rendszerrel határozták meg. A kromatográfiás elválasztás HILIC típusú 2,1x100 mm méretű analitikai oszloppal (Waters Anionic Polar Pesticide Column TM), víz (0,9 v/v% hangyasav) -acetonitril (0,9 v/v% hangyasav) eluens rendszerrel, 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ áramlási sebesség alkalmazásával történt. Az injektált térfogat 1 μL , az oszlop termosztát hőmérséklete 50°C volt. Az analitikai meghatározásokhoz a 168 $m/z \rightarrow 63$; 150 m/z fragmentációs értékeket használták 15 eV ütközési energia és 15 V kúp feszültség alkalmazása mellett, negatív ionizációs módban.

A kísérletekhez 10 mM glifozát, 100 mM NaCl, 100 mM CaCl₂ és az 5 m/m%-os magnetit törzsoldatokat készítettem és alkalmaztam.

3.3. A pH adszorpcióra gyakorolt hatásának vizsgálata

A kísérletet az OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) iránymutatának megfelelő batch módon hajtottam végre. Fontos a közeg helyes sorrendben történő összeállítása, amely az (1. táblázat) alapján balról jobbra történik. Ehhez egy kilenc tagból álló egyenlő kiindulási koncentrációjú adszorptívumot, egyenlő kiindulási koncentrációjú elektrolitot tartalmazó állandó térfogatú és adszorbens tömegű, növekvő pH-jú (pH=3-11) sorozatot állítottam össze. A sorozat tagjait műanyag Eppendorf centrifuga csőben állítottam össze. A pH beállításhoz 0,1 és 0,01 M koncentrációjú HCl-oldatot, illetve 0,1 és 0,01 M koncentrációjú NaOH-oldatot használtam (1.táblázat).

1. táblázat: Magnetit- glifozát adszorpció közeg előállításához használt anyagok és térfogatok

	5 % magnetit szuszpenzió	Ultratiszta víz	10 mM glifozát	0.1 M CaCl ₂ oldat	Hozzáadott térfogat	Össztérfogat	pH
	mL	mL	mL	mL	μL	μL	
pH=3	0,2	1,35	0,25	0,2	10	2010	2,96
pH=4	0,2	1,35	0,25	0,2	35	2035	3,95
pH=5	0,2	1,35	0,25	0,2	70	2070	5,00
pH=6	0,2	1,35	0,25	0,2	104	2104	6,00
pH=7	0,2	1,35	0,25	0,2	47	2047	7,06
pH=8	0,2	1,35	0,25	0,2	52	2052	8,00
pH=9	0,2	1,35	0,25	0,2	45	2045	9,03
pH=10	0,2	1,35	0,25	0,2	44	2044	10,02
pH=11	0,2	1,35	0,25	0,2	46	2046	10,95

A sorozat tagjai összeállítása után a mintákat 30 másodpercig homogenizáltam. A lezárt mintákat szobahőmérsékleten (21°C) 24 órán át DLab MX-RL-PRO forgó-keverő berendezésen 55fordulat/perc sebességgel kevertettem. Majd a mintákat OHAUS FRONTIER FC5816R hűthető asztali laboratóriumi centrifugán 4500 fordulat/perc sebességgel 20 percig centrifugáltam, hogy részecskék az Eppendorf cső aljára tömörödjének. Ezt követően, ha szükséges, mágnessel még lehúzathatjuk a cső aljára az oldatban található részecskéket. Mindezek után az egyensúlyi felülszóból óvatosan, az üledék felkeveredését elkerülve mintát vettem az egyensúlyi koncentrációk meghatározásához. A kivett mintákban esetlegesen

előforduló magnetit nanorészecskék észleléséhez egy lézer mutató pálca sugara nyújt segítséget, amely által a diszpergált részecskék fénylő pontokként mutatják a lézer sugár útját. A kolloid részecskék oldatban történő jelenlétének megállapításához azt kell figyelnünk, hogy a cső falán a be-és kilépő oldalon látható-e fénylő pont, mert ha látható a fénylő pont, akkor nem tartózkodik kolloid részecske az oldatban. Ha nanorészecskék tartózkodnak a kivett mintákban, akkor szűrővel szükséges eltávolítani őket (pl.:fecskendőszűrő). A glifozáthoz hidrofíl tulajdonságú PTFE 0,22µm-es szűrőt célszerű alkalmazni a szűrőn való kitapadás minimalizálása érdekében.

3.4. Fajlagosan adszorbeált többletmennyiség meghatározása

Az egyensúlyi felülúszóból vett mintákból UPLC-MS/MS módszerrel ng/mL-ben meghatározott egyensúlyi koncentrációkat mg/L értékre átváltottam. A mg/L-re átváltott egyensúlyi koncentrációk értékeit elosztottam a glifozát moláris tömegével (169,07g/mol), vagyis az $n = \frac{m}{M}$ képletet alkalmaztam, így mmol/L értékeket kaptam. A fajlagosan adszorbeált többletmennyiségeket az alábbi képlet segítségével számoltam: $n^{\sigma} = \frac{V \cdot (c_0 - c_e)}{m}$, ahol (c_e , mmol/L) az egyensúlyi koncentrációk, (c_0 , mmol/L) a kiindulási koncentrációk, (V , L) a szuszpenzió térfogata és (m , g) a V térfogatban lévő magnetit mennyisége (0,2g 5%-os szuszpenzióban 0,01g van) (4. táblázat).

3.5. A pH magnetit nanorészecskék ülepedésére gyakorolt hatásának vizsgálata

A magnetit nanorészecskék szeparálhatóságát indifferens elektrolitot (NaCl) tartalmazó oldatban vizsgáltam különböző pH értéken.

Az 5% m/m-os magnetit szuszpenziót, ultratiszta vizet, továbbá a 100 mM nátrium-klorid oldatot műanyag Eppendorf csőbe pipettáztam, A pH mérő kalibrálása után a sorozat tagjainak kémhatását egyenként lemértem, majd 0,1 és 0,01 M HCl-oldattal és 0,1 és 0,01 M NaOH-oldattal a névleges pH értékre állítottam. A beállításhoz hozzáadott savak és lúgok mennyiségét, továbbá az eddigi össztérfogatot folyamatosan feljegyeztem. A minták összeállítása után alaposan vortexeltem, hogy a kolloid részecskék megfelelően felkeveredjenek, majd ezt követően az ülepedési idejüket tanulmányoztam. Miután ez megtörtént, a kísérlet második felében a mintákhoz hozzáadtam a 10 mM glifozát törzsoldatot és ultratiszta vízzel kiegészítettem. A kiegészítésre azért van szükség, hogy a térfogatot korrigáljuk a pH beállítás

miatt. Ezt követően ismét megmértem az oldatok kémhatását, és alapos vortexelést követően újra megfigyeltem az ülepedési idejüket (3. táblázat).

2. táblázat: Glifozát aggregációjának vizsgálatához szükséges NaCl-os közeg összeállításának helyes sorrendje balról jobbra

pH	5% magnetit szuszpenzió	Ultratiszta víz	0.1 M NaCl oldat	pH	Beállított pH		10mM glifozát oldat	Ultratiszta víz	
	mL	mL	mL			Ülepedés figyelés	mL	2,2 mL-re kiegészítendő	Ülepedés figyelés
3	0,2	1,00	0,2	3,50	3,05		0,25	0,543	
4	0,2	1,00	0,2	3,40	3,92		0,25	0,525	
5	0,2	1,00	0,2	3,28	4,88		0,25	0,221	
6	0,2	1,00	0,2	3,32	6,12		0,25	0,036	
7	0,2	1,00	0,2	3,34	7,19		0,25	0,117	
8	0,2	1,00	0,2	3,37	8,03		0,25	0,040	
9	0,2	1,00	0,2	3,37	9,14		0,25	0,140	
10	0,2	1,00	0,2	3,66	10,15		0,25	0,150	
11	0,2	1,00	0,2	3,54	10,95		0,25	0,084	

4. Eredmények, következtetések

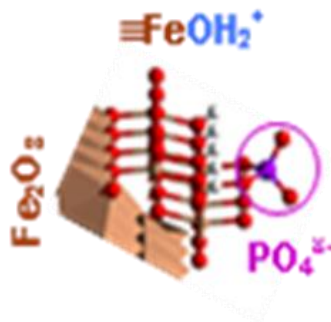
4.1. Az adszorpció pH függése, valamint a rendszer stabilitásának vizsgálata indifferent (NaCl) közegben

A vas-oxid speciális tulajdonsága, hogy amfoter vegyület, vagyis savban és lúgban is oldódik. Savas közegben a hidrogén ionok vannak feleslegben, amelyek reakcióba lépnek a Fe-OH (vas-hidroxid) csoportokkal és kétszeresen pozitív protonálódott (FeOH_2^+) helyeket alakítanak ki a hidroxid csoportokon. Lúgos közegben a hidroxid-ionok vannak döntő többségben, ezáltal protonokat vesznek el, és egyszeresen negatív deprotonálódott (FeO^-) helyeket alakítanak ki. Összeségében elmondható, hogy a vasoxidok felületi -OH csoportjain (amfoter felületi helyek) a pH-tól függően:

- pozitív $\equiv\text{Fe-OH}_2^+$ (savas közegben protonálódás) vagy
- negatív $\equiv\text{Fe-O}^-$ (lúgos közegben deprotonálódás) töltések alakulnak ki.

A glifozát kémiai szerkezetének révén a magnetit nanorészecskék felületének $\equiv\text{Fe-OH}$ helyeihez kötődő komplexek képzésre alkalmas ligandumokkal (főleg az erősen kötődő foszfát ($-\text{PO}(\text{OH})_2$), de a karboxil ($-\text{COOH}$) csoportokkal is elbír. Az $\equiv\text{Fe-OH}$ helyeken a foszfát csoportok mono/bidentát kötással megkötődnek, a molekulák nem kötött funkciós csoportjai a pH-tól függően disszociálnak. A felületi borítottság a koncentrációjuktól függ, így a

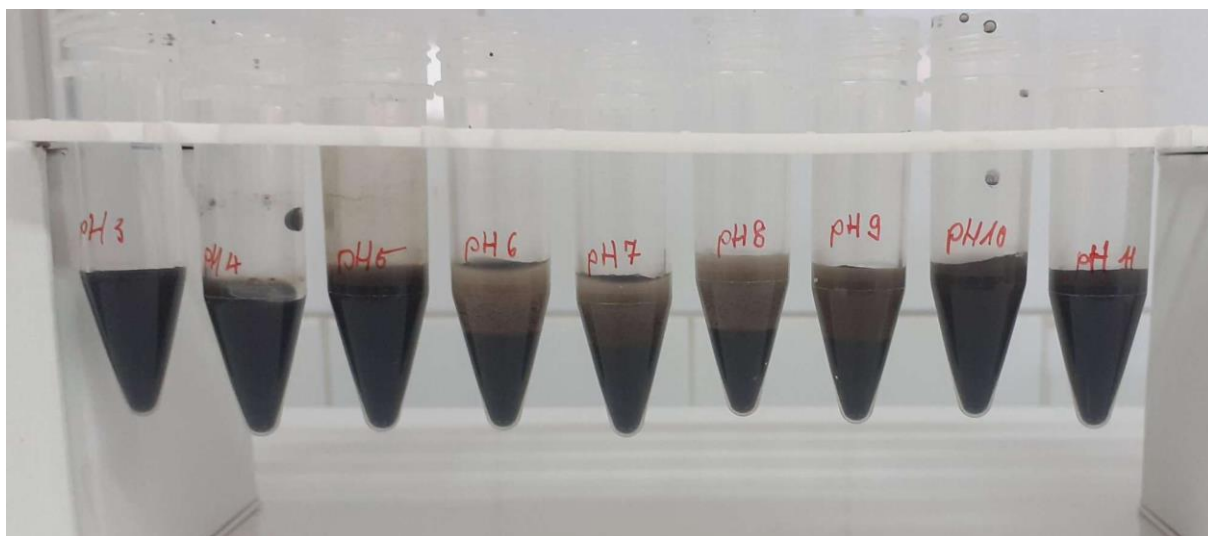
specifikusan adszorbeálódó szerves ionok koncentrációjától és a pH-tól függően változik a vas-oxid részecskék felületi töltésállapota, mind az előjel, mind a nagyság tekintetében.



6. ábra: Vas-oxid $\equiv\text{Fe}-\text{OH}$ helyein képződő felületi komplex sematikus ábrája

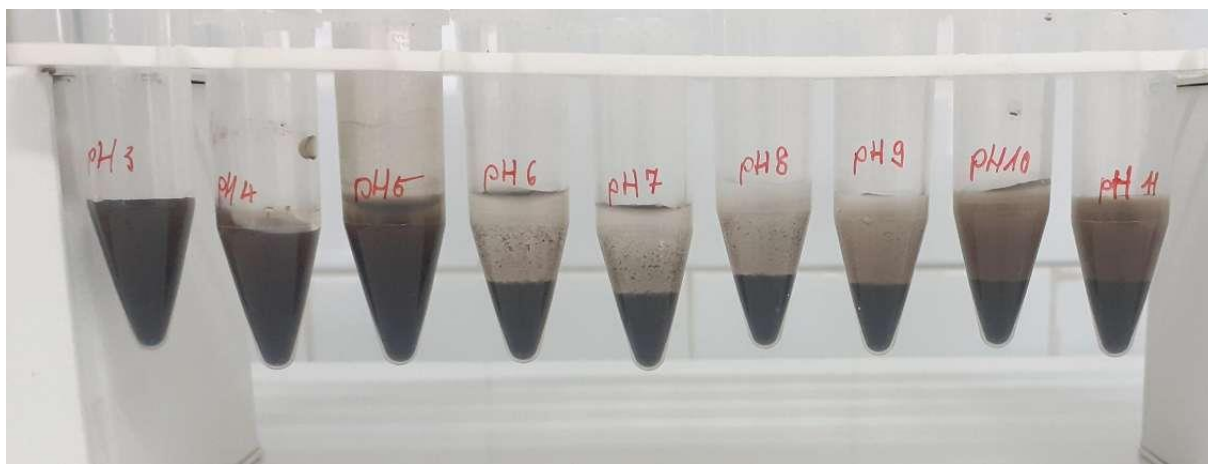
A magnetit esetében az említettek szerint tehát protonálódás és deprotonálódás is bekövetkezhet az adott kémhatástól függően. Adott pH értéken a protonálódott és deprotonálódott csoportok száma egyenlő. Ennek eredménye képpen az egész felület semlegessé válik, ezt pedig izoelektromos állapotnak nevezzük, amely pH=7 körüli értéken jelentkezik a magnetit esetében.

A koloidstabilitást tekintve stabilnak mondható a rendszer, amikor a részecskék közti taszító erők nagysága meghaladja a köztük fellépő vonzó erőket. A részecskék közt fellépő taszító potenciál miatt megfigyelhető rendezetlen mozgást Brown mozgásnak nevezzük. A nulla töltésállapotban, mikor körülbelül egyenlő számú pozitív és negatív töltés van jelen a rendszerben, akkor ezek az ionok egymáshoz közeledve már nem taszítják egymást, hanem egymáshoz ragadnak, és ekkor történik meg az aggregációjuk. Indifferens elektrolit oldatban az elektrolit koncentráció növelésével a felületi töltések árnyékolása révén elérhető a koloid destabilizálás. Specifikus ionadszorpcióra képes nem indifferent elektrolit jelenléte megváltoztatja a koloid stabilitást. A vizsgált ~10 mM NaCl-ot tartalmazó rendszerekben az aggregáció pH=6 és pH=8 közötti tartományban figyelhető meg leginkább, amely az alapos vortexelést követően szinte azonnal el is kezdődik (7. ábra).



7. ábra: 10 mM NaCl-ot tartalmazó rendszerben történő aggregáció az első néhány percben glifozát oldat hozzáadása nélkül

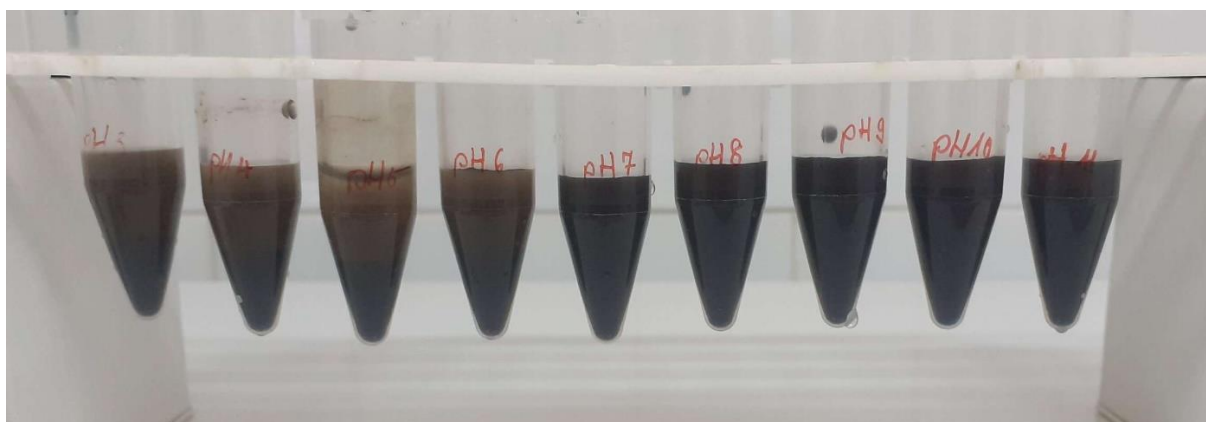
Fél óra elteltével szépen körvonalazódik, hogy mely pH közegek a legalkalmasabbak aggregálódásra: a legsavasabb ($\text{pH} < \sim 5$) mintákban a magnetit részecskék homogén eloszlásúak, kolloidálisan stabil rendszerek, a többiben viszont aggregálódtak és ülepedtek (8. ábra).



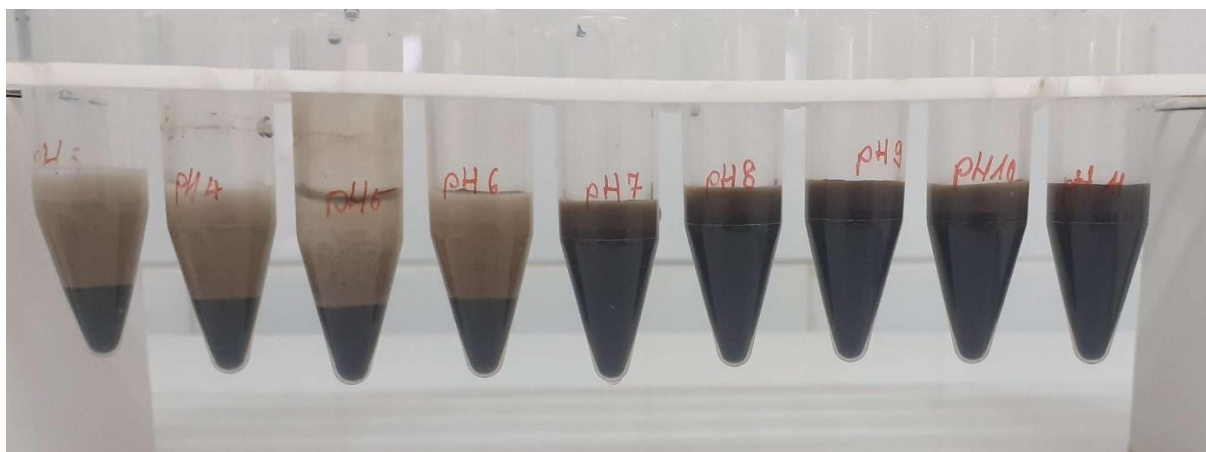
8. ábra: 30 perc után jól körvonalazódott aggregáció mértéke pH 6-9 tartományban

Az ábrákon (7. ábra, 8. ábra) látható ülepedések nátrium-kloridos közegben történtek még a glifozát szuszpenzió hozzáadását megelőzően. A glifozát rendszerhez való hozzáadásával a $\equiv\text{Fe-OH}$ felületi aktív helyekhez köt a foszfát csoportokon keersztül. A $\text{pH} < \text{iep}$ (izoelektromos pont) tartományban főleg az $\equiv\text{Fe-OH}_2^+$ helyeken, áttölti azokat a disszociált karboxilát ($-\text{COO}^-$

) csoportok révén, amelyek negatív felületi helyeket hoznak létre. Ezáltal az iep egyre kisebb pH-k felé csúszik, ez a következő ábrákon (9. ábra, 10. ábra) megfigyelhető:



9. ábra: 10 mM glifozát oldat hozzáadása utáni aggregációs állapotok eltolódása



10. ábra: Fél órás ülepedési idő utáni aggregációs állapot

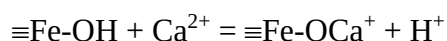
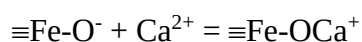
Az ábrákhoz (9. ábra, 10. ábra) hozzátartozó fontos megjegyzés, hogy a képeken pH 3-6-os tartományban látható az ülepedés, hiszen valójában ez hármas és négyes pH között tapasztalható, ugyanis a mintákhoz hozzáadott glifozát savas irányba tolta az egyes rendszerek kémhatását, ezáltal jóval lecsökkent az eredeti pH értékük. A csökkenési értékeket a következő táblázatban foglaltam össze:

3. táblázat: A kísérlet két része között eltolódott pH értékek

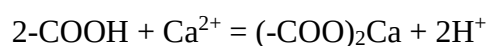
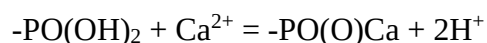
pH	Glifozát hozzáadása előtti pH	Glifozát hozzáadása után mért pH
3	3,05	2,76
4	3,92	2,88
5	4,88	3,51
6	6,12	4,00
7	7,19	5,33
8	8,03	5,79
9	9,14	6,77
10	10,15	7,27
11	10,95	9,00

4.2. Nem indifferens (CaCl₂) közeg vizsgálatának összegzése

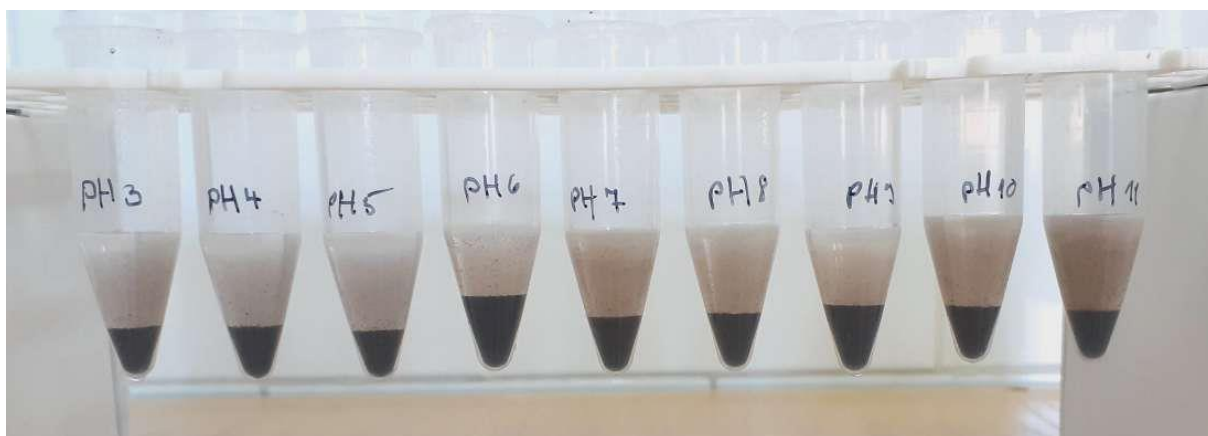
A környezeti rendszerekkel releváns, nem indifferens elektrolit (CaCl₂) jelenlétében a magnetit nanorészecskék felületi töltése és aggregációs állapota lényegesen eltér az indifferens (NaCl) elektrolit oldatokban tapasztaltaktól (11. ábra). Ebben az esetben a Ca²⁺ ionok specifikus (kémiai) kölcsönhatásba lépnek koordinatív kötések kialakulásával mind a felületi ≡Fe-OH helyekkel:



mind a glifozát foszfát (-PO(OH)₂) és karboxil (-COOH) csoportjaival:

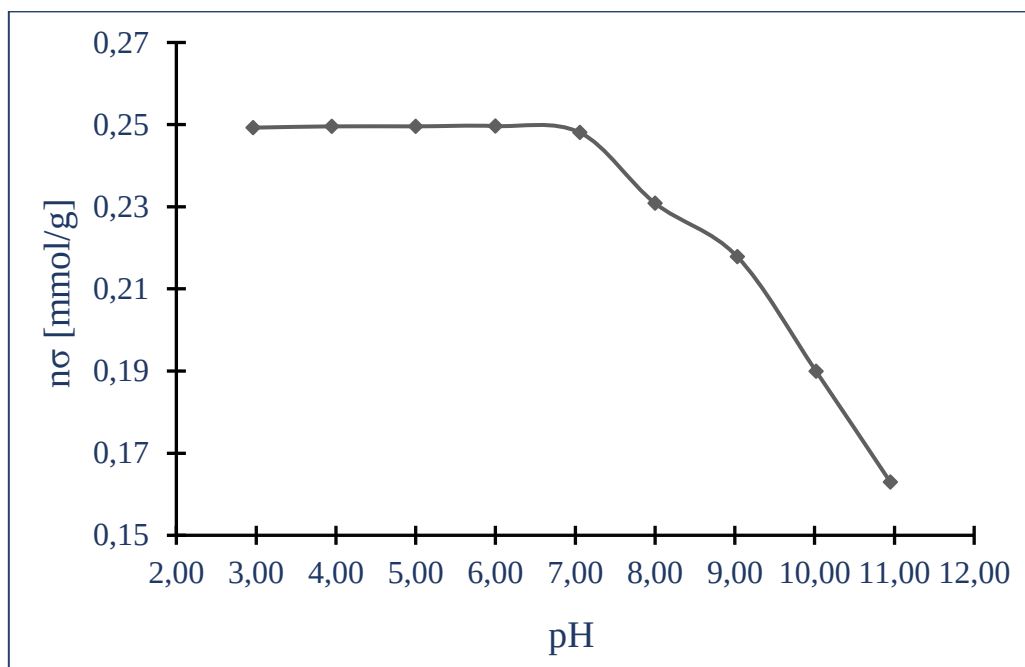


A Ca²⁺ ionok a kötődnek a negatív töltésű ≡Fe-O⁻ felületi helyekhez, így jelenlétükben a magnetit nanorészecskék nem lesznek negatív töltésűek a pH>iep tartományban, ezáltal az aggregáció is sokkal rosszabb mértékű lesz, mint pH<iep tartományban, amelyet a következő ábra is jól mutat:



11. ábra: Az aggregációs állapotot a ClCl_2 -os közegben teljesen más a glifozát oldat hozzáadását követően, mint az indifferens oldatban

A következő ábrán (12. ábra) pedig a fajlagosan adszorbeált többletmennyiség látható, amely az iep tartomány elhagyásával jelentős mértékben csökkent. Ahogy látható, a fajlagosan adszorbeált többletmennyiség szinte egyenlő a savas közegben, egészen az iep tartomány körüli állapotig, utána pedig erőteljesen csökken. Megállapítható, hogy nem indifferens sók jelenlétében a semleges kémhatástól az egészes savas környezetig jó az adszorpciós hatás, viszont a deszorpció feltételezhetően nem valósítható meg jó hatékonysággal.



12. ábra: Glifozát adszorpciójának vizsgálata a pH függvényében magnetiten CaCl_2 -os közegben

A fajlagosan adszorbeált többletmennyiség meghatározásra került a 3.4. bekezdésben bemutatott módon, melyek 4. táblázat utolsó oszlopában kerültek feltüntetésre. Jól kivehető, hogy az iep pont körüli állapotig hasonló mértékű a megkötött mennyiség, viszont a lúgosabb tartományban drasztikus csökkenés következik be.

4. táblázat: A mért egyensúlyi koncentrációkból számolt fajlagosan adszorbeált többletmennyiség adatai a pH függvényében

pH	Egyensúlyi koncentráció	Egyensúlyi koncentráció	Ce (egyensúlyi koncentráció)	*Kiindulási koncentráció	nσ (fajlagos adszorbeált többlet mennyiség)
	ng/mL	mg/L	mmol/L	mmol/L	mmol/g
3	622,226	0,6222	0,0037	1,2438	0,2493
4	351,870	0,3519	0,0021	1,2285	0,2496
5	344,221	0,3442	0,0020	1,2077	0,2496
6	280,206	0,2802	0,0017	1,1882	0,2497
7	1620,133	1,6201	0,0096	1,2213	0,2480
8	15757,417	15,7574	0,0932	1,2183	0,2309
9	26580,014	26,5800	0,1572	1,2225	0,2178
10	49709,770	49,7098	0,2940	1,2231	0,1899
11	71939,934	71,9399	0,4255	1,2219	0,1629

5. Megbeszélés

5.1. A magnetit nanorészecskék felhasználási lehetőségei

Világunkban a magnetit nanorészecskék széles körű felhasználása figyelhető meg. A felhasznált technikákban, technológiákban a részecskék mágneses tulajdonságát használják ki. Ezek az úgynevezett „nanomágneses” anyagok a mágneses tér hatására mutatnak mágneses tulajdonságokat. É-D dipólus helyekkel rendelkeznek, viszont a Brown rotációnak köszönhetően olyan gyorsak, hogy kioltják egymást ezen mágneses momentumok. Viszont külső mágneses térrel való manipulálásukkor beállhatnak egy irányba is a momentumok, ilyenkor pedig a közeggel együttesen egy irányba képesek mozogni a részecskék, inhomogén térben. A mágneses elválasztási technikák segítségével ez kihasználható. Ilyenkor a tisztítandó közegbe mágneses nanorészecskéket juttatva, az eltávolítandó szennyező anyag megkötése után mágnessel eltávolíthatóak a rendszerből. A mágneses nanorészecskék azonban nemcsak tisztításra használhatók. A következőkben a mágneses nanorészecskék néhány egyéb felhasználási lehetőségét mutatom be.

A technikai alkalmazások között fontos megemlíteni a mágneses folyadékok (MF) alkalmazását tömítéseknel. Ezek a ferrofolyadékos védőtömítések tökéletes zárasi védelmet biztosítanak, továbbá a sűrűlódási veszteségek elkerülése végett is fontos az alkalmazásuk a

fejlődő ipari technológiákhoz. Alkalmazásukkor kis viszkozitású mozgatás, kis súrlódási veszteség, nagy fordulatszám, hosszú élettartam és nagy megbízhatóság érhető el karbantartás nélkül. A technikai alkalmazások között érdemes még megemlíteni a magnetoreológiai (MR) lengéscsillapítókat, amelyeket már a 2000-es évektől alkalmaznak. Itt a mágneses folyadékokkal viszkozitási állapotokat tudunk megváltoztatni erőhatások által, és ezáltal a lengéscsillapítók karakterisztikáját (keménységét) tudjuk szabályozni. A technika nem csak futóművekben, hanem más felfüggesztési elemekben is alkalmazható, sőt az idő előrehaladtával egyre bővül a felhasználási lehetősége (Iyengar et al., 2010).

Elmondható, hogy a nanorészecskék alkalmazása az orvos-biológia terén a legtagabb. Egyik legfontosabbnak mondható napjainkban a mágneses magrezonanciai képalkotás (Magnetic Resonance Imaging, MRI) használata. Ez egy olyan képalkotó diagnosztikai módszer, amely a lágyrészekben/ lágy szövetekben történt sérülések feltérképezésére szolgál. Ezek a MF-k kontrasztnövelő anyagként alkalmazhatók a jelenleg használt gadolínium-komplex helyett. Emellett egy másik jelentős alkalmazása is elterjedt, mégpedig a hatóanyag szállítás terén. A rákos sejtek gyógyításához használt kemoterápiumok a szervezetbe kerülve, annak minden részét károsítják. A mágneses nanoanyagokat itt vivő közegként hasznosítják, azaz a bejuttatott hatóanyag a felhasználási helyén tartható, és így nem károsítja a szervezet többi részét. Ehhez kapcsolódik a mágneses hipertermia jelensége is. Itt közvetlen a tumoros szövetekbe juttatják a MF-t, amelyek egy külső változó mágneses tér hatására mozgásba jönnek és a mozgási energiájuk által hő generálódik. Ha ez a hőmérséklet emelkedés eléri a 42°C-ot, és ha megfelelő ideig tartják, akkor a fehérje kicsapódás következtében elhal az adott sejt. Ezzel a technikával célzott kezeléseket lehet elérni, amely kulcsfontosságú a rákkezekés területén (Angéla, 2010).

5.2. Mágneses nanorészecskék a víziparban

A tiszta víz iránti globális kereslet a népességnövekedés és iparosodás miatt gyors mértékben növekszik. A hagyományos víztisztítási módszerek az esetleges időigényességük miatt gyakran nem tudják teljesíteni az igényeket, továbbá az energiatakarékossági és modern követelményeket. A környezetbarát technológiák iránt egyre nagyobb igény mutatkozik, amelyek képesek a szennyezők hatékony eltávolítására, beleértve a glifozát és további szerves mikroszennyezők eltávolítását. A vas-oxid nanoanyagok iránti nagy mértékű érdeklődés természetes bőségük, érdekes kémiájuk, magnetikus tulajdonságaik és alacsony költségüknek köszönhető (Leonel et al., 2021).

A vízkezelésben általában adszorpciós és lebontási technológiát alkalmaznak. Az adszorpciós technológiák a mágneses vas-oxid nanorészecskéket eltávolítási hatékonyság növelésére alkalmazzák, a lebontási technológiák pedig katalizátorként használják szennyező anyagok mineralizálására, valamint inert terméké történő átalakításra (Leonel et al., 2021).

5.3. Módosított MNPK a víztisztításban

A mágneses erőkkel és felületi energiával összefüggő gyenge stabilitásuk aggregációhoz vezet bizonyos pH értékeknél, amely akadályozhatja a csupasz mágneses nanorészecskék alkalmazását. Ezen hátrányuk leküzdése miatt a vízkezelésben történő alkalmazhatóságukhoz felületi bevonatokkal stabilizálni lehetne a részecskéket fejlett funkcionális nanoszerkezetekkel (Leonel et al., 2021).

Ezzel kapcsolatos lehetséges megoldás lehet a mágneses nanorészecskére karboxi-metilcellulóz (CMC, carboxymethylcellulose) biopolimer váz felvitele, amivel a Pb(II) molekulákat specifikusan csapdázhatjuk. A molekula a polimer vázhoz tapad, ezután pedig mágneses tér hatására összegyűjthető. Ez mellett egy másik biopolimer, a kitozán (CS, chitosan) egy enyhén savas közegben oldódó kitinszármazék is ígéretesnek bizonyulhat (Leonel et al., 2021).

A réteges grafit alapú nanoszerkezetek (szén nanocsövek, grafén és grafén-oxid lemezek) szilárd vas-oxid nanorészecskék hordozójaként felvihetők a felületre. Ezek együttes hatása nagy külső felületet és adszorpciós funkcionális csoportokat eredményez, ezáltal lehetővé teszik a szerves és szervetlen szennyező anyagok eltávolítását vizes oldatokból. A probléma itt is az, hogy nem különülnek el könnyen a folyékony közegből (Leonel et al., 2021).

Ezek mellett egyéb szénelapú nanoanyagokról is beszámoltak, mint ígéretes szorbensekről vas-oxidokkal történő módosítás után. Többek között szerepel a hematit, mint egyik vas-oxid ásvány, aktív szénnel bevont nanorészecskék előállítása Cr(IV) adszorpciós kapacitás növelése érdekében. Az eredmények viszont gyenge adszorpciós kapacitást mutattak ki e munka során. Az aktív szén (AC, activated carbon) magnetit nanorészecskékkel történő bevonatolása mérgező fémionok megkötéséhez háromszor jobb adszorpciós hatékonyságot mutatott a csupasz adszorbenshez képest az elektrosztatikus vonzási erők miatt jelenléte miatt (Li et al., 2015).

Napjainkban már a vízfertőtlenítésre is fejlesztenek integrált adszorpciós rendszereket. A nehézfémek adszorpciójában és a kórokozók fertőtlenítésében ígéretesnek bizonyultak a többrétegű mágneses nanoadszorbensek. A magas fertőtlenítési hatékonyság a nanorészecskék

és a baktériumok nagyon nagy gyakoriságú ütközésének tulajdonítható, amely a Brown mozgással függ össze a vízben (Aravamudhan et al., 2014).

Összeségében ezen mágneses nanoanyagok alkalmazása roppant előnyös megoldás lehet, ugyanis egyszerű, olcsó, rengetegszer ismételhető és alacsony energiaigényű. Az elválasztás és szeparálás könnyen megvalósítható, ami hatalmas előnyt jelent a víztisztításban. Fontos kérdés a regenerálhatóság, ugyanis, ha nem valósítható meg egyszerűen és költséghatékonyan, akkor az sokat ront az értéken. A glifozát megkötését vizsgáltam, és ahogy az a korábbiakban kiderült (4.1., 4.2. bekezdés), a foszfát csoporton keresztül kialakult kötés olyan erős, hogy itt problémás lehet a regenerálás. Érdekes lehet más szerves szennyezőanyag, peszticid adszorpcióját vizsgálni, amellyel eredményesebb lehet e folyamat. A regenerálhatóság terén szóba jöhet esetleg a katalitikus regenerálás, amelyhez napjainkban számos kísérlettel próbálkoznak.

5.3.1. Katalízis, fotokatalízis, mint lebontási technikák

A vas-oxid nanorészecskék döntő szerepet játszanak katalizátorként a fejlett oxidációs folyamatokban (AOPs, advanced oxidation processes). Az AOP technikák alkalmazása egy ígéreteslehetőség a szennyvízkezelés területén, ahol a szerves molekulák teljesen mineralizálhatók vagy részben oxidálhatók nem toxikus termékekké. A teljes mineralizáció költséges folyamat, ezért a mineralizáció és a részleges oxidáció kombinációjára összpontosítanak a fejlesztők (Leonel et al., 2021).

A kutatók számos oxidot (TiO_2 , SrO_2 , Ag_2O , NiTiO_3 , WO_3) és félvezető anyagot alkalmaztak, amelyek számos alkalmazásban hatékonyan javították a Fe_2O_3 fotokatalitikus aktivitását. Ezek mellett hematitot és szénalapú anyagokat tartalmazó kompozitokat is kifejlesztettek fokozott fotokatalitikus aktivitással, valamint kiterjesztették a háromkomponensű kompozitokra. Egy másik érdekes megközelítés a vas-oxid fotokatalizátor viselkedésének javítására a nanorészecskék fémmel történő adalékolása, valamint nem fémes elemekkel (Leonel et al., 2021).

Mariana Neamtu és munkatársai polietilén glikol (PEG, polyethylene glycol) által stabilizált magnetit nanorészecskék alkalmazásával vizsgálták a biszfenol A (BPA) lebonthatóságát hidrogén-peroxid koncentráció és a katalizátor adagolás hatására. Az eredmények szerint 1,0 g/L katalizátorral 10 mmol/L oxidálószer jelenlétében érték el a legjobb BPA eltávolítást (Neamtu et al., 2018).

Egy másik vizsgálat szerint a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ nanorészecskék látható fény besugárzása mellett sokkal nagyobb eltávolítási hatékonyságot mutattak (~98%), mint a sima TiO_2 , vagy

H₂O₂, ahol szinte alig történt eltávolítás. Ez pedig a heterogén foto-Fenton-reakció hatásának köszönhető (Hassan et al., 2016).

5.3.2. Elektrokatalitikus eljárások

A mágneses vas-oxidok másik sajátossága, hogy elektrokatalitikus tulajdonságokkal is rendelkeznek. Ezáltal elősegíthetik a gyors elektrontranszfert az elektród és a molekulákon található redox-helyek között. Napjainkban már számos mágneses részecskét tartalmazó kompozit anyagot is kifejlesztettek elektródként elektrokatalitikus tevékenységek elvégzéséhez (Leonel et al., 2021).

Például Fatma Görmez és társai kompozit grafén-oxid-Fe₂O₄ kombinációs elektro-Fenton technikával vizsgálták antibiotikumok lebontását oldatban. Az eredmények szerint 0,5 g/L katalizátorkoncentráció alkalmazása 16%-kal növelte a lebontási sebességet a homogén folyamatokhoz képest. A lebontási hatékonyság mellett jó újrafelhasználási lehetőséget is nyújt ezen kompozit alkalmazása, ugyanis négy egymást követő futtatás után alacsony vasfelszabadulás volt mérhető, amely körülbelül 5% (Görmez et al., 2019).

5.3.3. Alternatív korszerű oxidációs folyamatok

A Fenton-folyamatok alternatívájaként felmerült olyan különböző oxidálószer alkalmazásának ötlete, amelyek erősen reaktív gyököket hoznak létre (Leonel et al., 2021).

Hai Chen és munkatársa vas-oxid és kobalt(III)-oxid kompozitot használtak szulfametoxazol (SMX, sulfamethoxazole) katalitikus ózonozásában, amelynek mineralizációját 60%-os hatékonysággal eredményezte (Chen & Wang, 2019).

Egy másik kutatás kimutatta a p-nitro-anilin hatékony eltávolítását vízből a perszulfát és vas-oxid nanorészecskék kompozitjával végzett eljárással. 270 perc után szinte 100%-os hatékonyságú eltávolítást, továbbá 5 óra alatt 67%-os mineralizáció sebességet értek el. Az egymást követő ciklusok után azonban a lebontás hatékonysága fokozatosan csökkent, és csak 15,3%-ot ért el az ötödik ciklus után. Ez a vas(II) vas(III)-á történő oxidációjával magyarázható, amely arra figyelmeztet, hogy javítani kell az újrahasznosíthatóságot az egymást követő ciklusokban (Zhao et al., 2015).

5.3.4. Magnetit nanorészecskék regenerálhatósága

A vas-oxid nanorészecskék szennyeződések eltávolításában való alkalmazásuk fő oka a mágneses viselkedésükkel magyarázható. A mágneses vas-oxid nanorészecskéket alkalmazó munkák többsége sajnos csak laboratóriumi körülmények között történik és kézi mágneseket használnak elválasztáshoz. Ez a technika nem alkalmazható ilyen formában nagy vízkezelő berendezéseknél, ahol nagy mennyiségű víz és folyamatos áramlás van jelen. A közelmúltban

viszont vizsgálták a nanoszorbentumok/katalitikus anyagok mágneses rögzítését nagyobb léptékű vízkezelésben való felhasználásra (Leonel et al., 2021).

Zöld technika alapján történő nanorészecskék szeparálásához nagy gradiensű mágneses elválasztást (HGMS, high gradient magnetic separation), pontosabban MagNERD (Magnetic nanoparticle recovery device) módszert alkalmazhatunk (Baresel et al., 2019; Powell et al., 2020).

Ezek az új vízkezelési technológiák megpróbálják egyesíteni az elválasztási és visszanyerési hatékonyságot, hogy jelentős eredményeket lehessen elérni a víztisztításban, továbbá buzdítanak a mágneses nanoanyagok biztonságos használatára. Mérvadó, hogy mindezt úgy lehessen megvalósítani, hogy az adott határértékek alatt maradjanak. Például az EPA szerint a vas tartalom másodlagos szennyezőanyagnak számít, ezért az ivóvízben való határértéki koncentrációja nem lehet több 0,3 mg/L. Figyelembe véve a szennyező anyagok lebontására vonatkozó alkalmazásokat, a katalízishez használt nanoanyagok mennyisége 2,9 mg/L és 1,5 g/L között széles tartományban változhat. Ezen értékek láthatóan magasak, viszont a teljes vastömegre vonatkoznak, amelyek egy része külső mágneses tér hatására visszanyerhető a rendszerből. Ezek mellett fontos elkerülni a közeg visszaszennyeződését a vas mosódásával (Leonel et al., 2021).

Mindent összevetve látható, hogy a mágneses vas-oxid nanorészecskék alkalmazása rendkívül széles körű, illetve napjainkban is folynak olyan kutatások, amelyek ezen nanoanyagok környezetkímélő alkalmazását, továbbá regenerálhatóságát teszik lehetővé.

6. Összefoglalás

A vas-oxid alapú mágneses nanorészecskék alkalmazása már több száz éves múltra tekint vissza, viszont a víztechnológiában történő alkalmazása még nem teljesen kiforrott. Vizsgálataim középpontjában a ko-precipitációval előállított szuperparamágneses magnetit nanorészecskék kalcium-kloridos és nátrium-kloridos közegben történő adszorpciós viselkedésének megfigyelése állt. E munka azért keltette fel az érdeklődésemet, mivel napjainkban egyre nagyobb figyelmet kapnak a növekvő mennyiségben előforduló szerves mikroszennyezők a felszíni vizeinkben. Ezen szennyezők ugyanis a szennyvíztelepeken átjutva a kifolyó vízzel bele kerülnek a felszíni vizeinkbe, ahol potenciális fenyegetést nyújtanak az ökoszisztémára. Munkám során megfelelő szelektivitású és hatékonyságú módszer kidolgozása volt a célom az egyik legnagyobb mennyiségben megjelenő herbicid hatóanyag, a glifozát vízből történő eltávolítására. A munka során ko-precipitációs módszerrel előállított magnetit

nanorészecskéken vizsgáltam a pH és az ionerősség hatását az adszorpcióra, valamint a nanorészecskék szeparálhatóságára.

7. Irodalomjegyzék

- Albert, K. (2020). ICP-MS alapú mérési módszerek fejlesztése összetett nanorészecskék vizsgálatára. Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar.
- Angéla, H. (2010). Mágneses folyadékok előállítása és stabilizálása fiziológiás körülmények között orvos-biológiai felhasználás céljából [Kémia Doktori Iskola Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék]. https://doktori.bibl.u-szeged.hu/id/eprint/893/1/Hajdu_Angela_disszertacio_2010_Kemia_Doktori_Iskola.pdf
- Aravamudhan, A., Ramos, D. M., Nada, A. A., & Kumbar, S. G. (2014). Natural Polymers: Polysaccharides and Their Derivatives for Biomedical Applications. *Natural and Synthetic Biomedical Polymers*, 67–89. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396983-5.00004-1>
- Atkins, P., & Julio de, P. (2006). ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY (Eighth Edition). Oxford University Press. https://www.rnlkwc.ac.in/pdf/study-material/chemistry/Peter_Atkins_Julio_de_Paula_Physical_Chemistry__1_.pdf
- Babinszki, E. (2008). MÁGNESES ÁSVÁNYOK AZONOSÍTÁSA MÁGNESES MÓDSZEREKKEL A PANNON-TÓ FINOMSZEMCSÉS A GREIGIT SZÉLESKÖRŰ ELTERJEDÉSÉNEK ÖSKÖRNYEZETI ÉS MAGNETOSZTRATIGRÁFIAI JELENTŐSÉGE. 1–77.
- Bakk Bálint, Dr. K. J. N. S. (1976). KÉMIAI ÉS MŰSZAKI ISMERETEK (J. Dr. Kopcsa, Ed.; 1.). Debreceni Vegyipari Szakközépiskola.
- Baresel, C., Schaller, V., Jonasson, C., Johansson, C., Bordes, R., Chauhan, V., Sugunan, A., Sommertune, J., & Welling, S. (2019). Functionalized magnetic particles for water treatment. *Heliyon*, 5(8). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02325>
- Baumgartner, J., Bertinetti, L., Widdrat, M., Hirt, A. M., & Faivre, D. (2013). Formation of Magnetite Nanoparticles at Low Temperature: From Superparamagnetic to Stable Single Domain Particles. *PLOS ONE*, 8(3), e57070. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0057070>

- Benbrook, C. M. (2019). How did the US EPA and IARC reach diametrically opposed conclusions on the genotoxicity of glyphosate-based herbicides? *Environmental Sciences Europe*, 31(1), 1–16. <https://doi.org/10.1186/S12302-018-0184-7/TABLES/4>
- Chen, H., & Wang, J. (2019). Catalytic ozonation of sulfamethoxazole over Fe₃O₄/Co₃O₄ composites. *Chemosphere*, 234, 14–24. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.06.014>
- Dr. Kopcsa, J. (1984). *Fizikai kémia III.* (B. Kasszán, K. Dr. Györbíró, Á. Vágó, & L. Fülöp, Eds.; 3.). Műszaki Könyvkiadó.
- Dr. Vámos Endre. (1964). *Ipari Adszorpció Kromatográfia* (A. Dr. Mozolovszky & B. Márkus, Eds.; 1100th ed.). Műszaki Könyvkiadó.
- Emese, S. (2015). Vizek szerves szennyezőinek eltávolítására alkalmas adszorpció és kombinált módszerek kidolgozása és jellemzése. https://doktori.bibl.u-szeged.hu/id/eprint/2709/1/PhD_%C3%A9rtekez%C3%A9s_Szab%C3%B3_Emese.pdf
- Farkas Attila, A. (2001). Környezetszennyező szerves anyagok adszorpciója hidrofíl / hidrofób rétegszilikátokon és fotokatalitikus lebontásuk TiO₂ szuszpenzióban. https://doktori.bibl.u-szeged.hu/id/eprint/4751/1/2001_farkas_andras_attila.pdf
- Goda, Z., Kaluzsa, A., Karches, T., Knisz, J., Mátrai, I. †, Salamon, E., Vadkerti, E., Vas, L., Szerkesztette:, Knisz, J. és, Vadkerti, E., Lektorálta:, Maász, G. Ö. B. L. I., Palotai, Z. W. H. Kft., Szigeti, T. W. H. Kft., Az ábrák szerkesztésében részt vett:, Tafner, K., Goda, Z., & Knisz, J. (2021). SZERVES MIKROSZENNYEZŐK A KÖRNYEZETBEN. 1–98.
- Görmez, F., Görmez, Ö., Gözmen, B., & Kalderis, D. (2019). Degradation of chloramphenicol and metronidazole by electro-Fenton process using graphene oxide-Fe₃O₄ as heterogeneous catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 102990. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.102990>
- Hassan, M. E., Chen, Y., Liu, G., Zhu, D., & Cai, J. (2016). Heterogeneous photo-Fenton degradation of methyl orange by Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles under visible light. *Journal of Water Process Engineering*, 12, 52–57. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2016.05.014>
- Iyengar, V. R., Alexandridis, A. A., Tung, S. C., & Rule, D. S. (2010). Wear Testing of Seals in Magneto-Rheological Fluids©. 47(1), 23–28. <https://doi.org/10.1080/05698190490279083>

- Juhászné Szalai, A. (2021). Magnetit nanorészecskék szintézise, karakterizálása és biokompatibilis bevonatolása. 1–91. https://www.kerpely.uni-miskolc.hu/files/14404/E%CC%81rtekeze%CC%81s_Juha%CC%81sne%CC%81_Szalai_Adrienn.pdf
- Kahani, S. A., & Jafari, M. (2009). A new method for preparation of magnetite from iron oxyhydroxide or iron oxide and ferrous salt in aqueous solution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(13), 1951–1954. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2008.12.026>
- Knoll, S., Rösch, T., & Huhn, C. (2020). Trends in sample preparation and separation methods for the analysis of very polar and ionic compounds in environmental water and biota samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 412(24), 6149–6165. <https://doi.org/10.1007/S00216-020-02811-5/FIGURES/3>
- Leonel, A. G., Mansur, A. A. P., & Mansur, H. S. (2021). Advanced Functional Nanostructures based on Magnetic Iron Oxide Nanomaterials for Water Remediation: A Review. *Water Research*, 190, 116693. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116693>
- Li, R., Zhang, L., & Wang, P. (2015). Rational design of nanomaterials for water treatment. *Nanoscale*, 7(41), 17167–17194. <https://doi.org/10.1039/C5NR04870B>
- Namdeo, M. (2017). Magnetite Nanoparticles as Effective Adsorbent for Water Purification-A Review. <https://doi.org/10.4172/2475-7675.1000135>
- Neamtu, M., Nadejde, C., Hodoroaba, V. D., Schneider, R. J., Verestiuc, L., & Panne, U. (2018). Functionalized magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, catalytic application and assessment of toxicity. *Scientific Reports* 2018 8:1, 8(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24721-4>
- Niculescu, A. G., Chircov, C., & Grumezescu, A. M. (2022). Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review. *Methods*, 199, 16–27. <https://doi.org/10.1016/J.YMETH.2021.04.018>
- Nyirő-Kósa, I. (2010). SZINTETIZÁLT MAGNETIT NANORÉSZECSKÉK MÉRETÉNEK ÉS ALAKJÁNAK SZABÁLYOZÁSA. https://konyvtar.uni-pannon.hu/doktori/2010/Nyiro_Kosa_Ilona_dissertation.pdf
- Portier, C. J., Armstrong, B. K., Baguley, B. C., Baur, X., Belyaev, I., Bellé, R., Belpoggi, F., Biggeri, A., Bosland, M. C., Bruzzi, P., Budnik, L. T., Bugge, M. D., Burns, K., Calaf, G.

- M., Carpenter, D. O., Carpenter, H. M., López-Carrillo, L., Clapp, R., Cocco, P., ... Zhou, S. F. (2016). Differences in the carcinogenic evaluation of glyphosate between the International Agency for Research on Cancer (IARC) and the European Food Safety Authority (EFSA). *J Epidemiol Community Health*, 70(8), 741–745. <https://doi.org/10.1136/JECH-2015-207005>
- Powell, C. D., Atkinson, A. J., Ma, Y., Marcos-Hernandez, M., Villagran, D., Westerhoff, P., & Wong, M. S. (2020). Magnetic nanoparticle recovery device (MagNERD) enables application of iron oxide nanoparticles for water treatment. *Journal of Nanoparticle Research* 2020 22:2, 22(2), 1–11. <https://doi.org/10.1007/S11051-020-4770-4>
- Singh, S., Kumar, V., Gill, J. P. K., Datta, S., Singh, S., Dhaka, V., Kapoor, D., Wani, A. B., Dhanjal, D. S., Kumar, M., Harikumar, S. L., & Singh, J. (2020). Herbicide Glyphosate: Toxicity and Microbial Degradation. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2020, Vol. 17, Page 7519, 17(20), 7519. <https://doi.org/10.3390/IJERPH17207519>
- Williams, G. M., Aardema, M., Acquavella, J., Berry, S. C., Brusick, D., Burns, M. M., de Camargo, J. L. V., Garabrant, D., Greim, H. A., Kier, L. D., Kirkland, D. J., Marsh, G., Solomon, K. R., Sorahan, T., Roberts, A., & Weed, D. L. (2016). A review of the carcinogenic potential of glyphosate by four independent expert panels and comparison to the IARC assessment. <https://doi.org/10.1080/10408444.2016.1214677>, 46, 3–20. <https://doi.org/10.1080/10408444.2016.1214677>
- Zhao, Y. S., Sun, C., Sun, J. Q., & Zhou, R. (2015). Kinetic modeling and efficiency of sulfate radical-based oxidation to remove p-nitroaniline from wastewater by persulfate/Fe₃O₄ nanoparticles process. *Separation and Purification Technology*, 142, 182–188. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2014.12.035>
- Zwiener, C., & Frimmel, F. H. (2003). LC-MS analysis in the aquatic environment and in water treatment technology – a critical review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2004 378:4, 378(4), 862–874. <https://doi.org/10.1007/S00216-003-2412-1>