

Miskolci Egyetem

Anyag- és Vegyészmérnöki Kar



SZAKDOLGOZAT

Tergalecz Dóra

2024.

Miskolci Egyetem

Anyag- és Vegyészmérnöki Kar

Kémiai Intézet

Szén nanocső hordozós mágneses nanorészecskék adszorpciós vizsgálata

SZAKDOLGOZAT

Készítette: Tergalecz Dóra

Konzulens: Dr. Sikora Emőke

2024.

Igazolás

Alulírott **Tergalecz Dóra** (Neptun kód: **SG7ENT**, született: **Miskolc, 2002.12.28.**) igazolom, és büntetőjogi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a leadott szakdolgozat a saját munkám.

Miskolc, 2024.12. 02.



Tergalecz Dóra, hallgató

Az igazolást átvettem.

Miskolc,

Prof. Dr. Viskolcz Béla, intézetigazgató

A szerzői jogok részleges átadásáról szóló nyilatkozat

Alulírott **Tergalecz Dóra** (Neptunkód: **SG7ENT** szül.hely: **Miskolc, 2002. év 12. hónap 28. nap**) ezúton nyilatkozom, hogy a dolgozat nem tartalmaz a tudományos etikát, valamint vállalatok és intézmények érdekeit sértő bizalmas információkat. Dolgozatom az Egyetemi Könyvtár részére mind elektronikus-, mind nyomtatott formában átadható, és annak tartalma a Szerző nevének és a Dolgozat címének feltüntetésével nyilvános tárhelyre feltölthető.

Miskolc, 2024.12. 02.



Tergalecz Dóra, hallgató

Az igazolást átvettem.

Miskolc,

Prof. Dr. Viskolcz Béla, intézetigazgató

1. Köszönetnyilvánítás

Ez úton szeretném megköszönni Dr. Sikora Emőkének a rengeteg odaadó segítséget és támogatást, valamint Prof. Dr. Viskolcz Béla Intézetigazgató Úrnak, hogy biztosította a Kémia Intézet infrastrukturális felszereltségét és lehetővé tette, hogy itt valósuljanak meg a kísérletek. További köszönet illeti Hajdu Viktóriát és Ilosvai Mária Ágnes tudományos segédmunkatársakat (Kémiai Intézet), akik a kobalt-ferrit nanorészecskék előállítását elvégezték, valamint segítettek a kompozit előállításában. Végül de nem utolsó sorban köszönöm Dr. Vanyorek Lászlónak, a Kémiai Intézet docensének a munkám során nyújtott szakmai segítséget.



MISKOLCI
EGYETEM

ANYAG- ÉS VEGYÉSZMÉRNÖKI KAR
KÉMIAI INTÉZET

Szakdolgozat feladatkiírás

Tergalecz Dóra Vegyészmérnök BSc nappali tagozatos hallgató részére

Dolgozat címe:

Szén nanocső hordozós mágneses nanorészecskék adszorpciós vizsgálata

Elvégzendő feladatok:

- Készítsen irodalomkutatást szén alapú- és mágneses adszorbensek témakörében.
- Végezzen a szén nanocső hordozós mágneses nanorészecskékkel laboratóriumi adszorpciós kísérleteket, szerves és szervetlen adszorptívumokkal egyaránt.
- Vizsgálja a rázatási idő, a pH, és az adszorptívum koncentrációjának hatását az adszorpciós kapacitásra.
- Készítsen összehasonlító vizsgálatot a kompozit, a kobalt-ferrit és a szén nanocsővek egyedi adszorpciós képességére vonatkozóan.
- Foglalja össze a mérési eredményeit és mutassa be a levonható következtetéseket.
- Vesse össze a kapott eredményeit szakirodalmi adatokkal.

A Szakdolgozat leadási határideje: 2024. december 2.

A Szakdolgozat terjedelme: minimum 40, maximum 50 A/4 oldal

Belső konzulens: Dr. Sikora Emőke, tudományos munkatárs

Miskolc, 2024. április 22.


Prof. Dr. Viskolcz Béla
intézetigazgató



Prof. Dr. Viskolcz Béla
intézetigazgató, egyetemi tanár
H- 35 15 Miskolc – Egyetemváros, A/2 mf.sz.
Telefon: +36 46 565 114, Fax: +36 46 565 115
bela.viskolcz@uni-miskolc.hu

Tartalom

3. Bevezetés.....	1
4. Irodalomkutatás	2
5.1 Adszorpciós alapfogalmak	2
5.2 A víztisztítás folyamata	4
5.3 Szén nanocsövek	5
5.4 Különböző szénformák alkalmazása adszorbensként.....	6
5.5 Mágneses adszorbensek használata víztisztításban	9
5.6 Az aminfunkcionalizálás hatása	13
5.7 Irodalmi összefoglaló	18
5. Célkitűzés	19
6. Kísérleti rész.....	20
7.1 Felhasznált anyagok	20
7.2 Adszorbensek előállítása	21
7.2.1 Bambusz szerkezetű szén nanocsövek (BCNT) előállítása.....	21
7.2.2 Kobalt-ferrit (CoFe_2O_4) előállítása	21
7.2.3 Szén nanocső hordozós mágneses nanorészecskék ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$) előállítása	21
7.2.4 Aminfunkcionalizált kobalt-ferrit előállítása ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$)	22
7.3 Vizsgálatokhoz felhasznált eszközök és működési elvük	23
7.3.1 Transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM).....	23
7.3.2 Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrofotométer (ICP-AES)	23
7.3.3 UV látható spektrofotométer	23

7.4 Adszorpciós kísérletek	24
7.4.1 Az időfüggés vizsgálata	24
7.4.2 A pH-függés vizsgálata	25
7.4.3 Koncentrációfüggés vizsgálata	25
7. Eredmények és kiértékelésük	27
8.1 Adszorbensek karakterizálása	27
8.2 Adszorpciós eredmények	28
8.2.1 A $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$ adszorbenssel végzett kísérletek eredményei ..	28
8.2.1.1 Az időfüggési vizsgálatok eredményei.....	28
8.2.1.2 A pH-függés vizsgálatok eredményei.....	29
8.2.1.3 A koncentrációfüggési vizsgálatok eredményei	31
8.2.2 A CoFe_2O_4 és BCNT adszorbensekkel végzett kísérletek eredményei ..	32
8.2.3 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ adszorbenssel végzett kísérletek eredményei.....	34
8. Összefoglalás.....	35

2. Absztrakt

Az adszorpció felületen történő megkötődés, mely történhet fizikai (fizisorpció) vagy kémiai (kemisorpció) úton. Szerepe van a gázok és a folyadékok tisztításában. Széleskörűen használják az ipari elválasztástechnikában, szagelszívó- és levegőtisztító berendezésekben, valamint nem utolsósorban az ipari szennyvíztisztításban. Ezek a szennyező anyagok káros hatást gyakorolnak mind az emberi, mind a biológiai szervezetekre és a vízi élővilágra. Az adszorpcióval végzett víztisztítás lényege, hogy a tisztítandó vízben levő molekulák és ionok megkötődnek (adszorbeáló) a vízhez adott szilárd anyag (adszorbens) felületén. Ezután a szennyező anyagot tartalmazó adszorbent eltávolítják a tisztított közegből, így használatra kész vizet kapunk.

Kutatásom során szén nanocső hordozós mágneses nanorészecskék adszorpciós vizsgálatával foglalkoztam. Kísérleteim során, ólom-, nikkel- és réz-ion tartalmú, valamint metilénkék tartalmazó oldatokban vizsgáltam az adszorbens megkötő képességét. A teszteket a kompozit adszorbensen kívül elvégeztem külön a mágneses nanorészecskével, a bambusz szerkezetű szén nanocsővel és az aminoszilikizált mágneses nanorészecskével is. A kísérletek alkalmával vizsgáltam idő, pH és koncentráció függést egyaránt.

A kísérleteim alapján az optimális rázatási időnek 1 órát, optimális pH-nak pedig a nehézfémionok esetében pH=4, a metilénkék esetében pH=8 értéket állapítottam meg. A koncentrációfüggési teszteket már ezekkel a paraméterekkel végeztem el. A kapott adatokra Langmuir izotermát illesztve meg tudtam állapítani az egyes adszorbensek maximális adszorpciós kapacitását. Vizsgáltam külön-külön is a kompozit alkotóit. A kobalt-ferittal végzett Pb(II)-ion adszorpció során kimagasló q_m értéket kaptam, az irodalmi adatokhoz viszonyítva.

3. Bevezetés

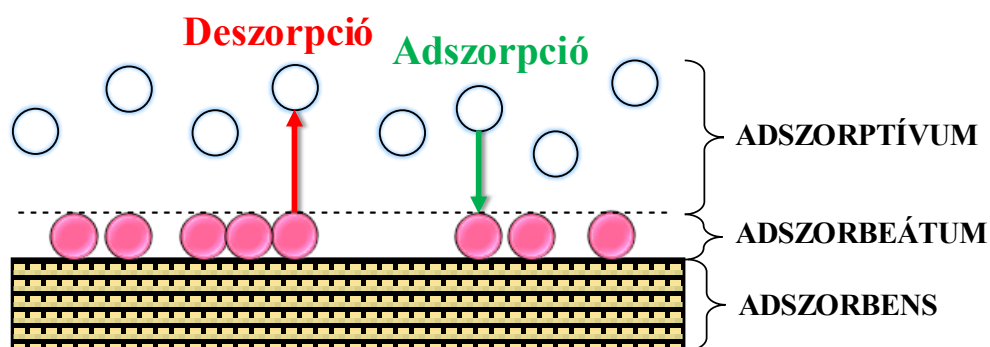
Az adszorpció felületen történő megkötődés, mely történhet fizikai (fizisorpció) vagy kémiai (kemisorpció) úton. Szerepe van a gázok és a folyadékok tisztításában. Széleskörűen használják az ipari elválasztástechnikában, szagelszívó- és levegőtisztító berendezésekben, valamint nem utolsósorban az ipari szennyvíztisztításban. A bányaművekből, elektronikai iparból, galvanizáló, textilipari és petrokémiai üzemekből származó szennyvízben kimutathatóak a nehézfémionok, mint például a kobalt, réz, nikkel, ólom, króm és cink. Ezek a szennyező anyagok káros hatást gyakorolnak mind az emberi szervezetre, mind az élővilágra. Az adszorpcióval végzett víztisztítás lényege, hogy a tisztítandó vízben levő molekulák és ionok megkötődnek (adszorbeátum) a vízhez adott szilárd anyag (adszorbens) felületén. Ezután a szennyező anyagot tartalmazó adszorbenst eltávolítják a tisztított közegből, így használatra kész vizet kapunk.

Kutatásom során szén nanocső hordozós mágneses nanorészecskék adszorpciós vizsgálatával foglalkoztam. Kísérleteim során, ólom-, nikkel- és réz-ion tartalmú, valamint metilénkéket tartalmazó oldatokban vizsgáltam az adszorbens megkötő képességét. A teszteket a kompozit adszorbensen kívül elvégeztem külön a mágneses nanorészecskével (kobalt-ferrittel) és a hordozóval (bambusz szerkezetű szén nanocsővel) is. A kísérletek alkalmával vizsgáltam idő, pH és koncentráció függést egyaránt.

4. Irodalomkutatás

5.1 Adszorpció alapfogalmak

Az adszorpció gázok, gőzök vagy folyadékok szilárd felületen történő megkötését jelenti. Az adszorbens az az anyag, amely felülete alkalmas arra, hogy egy másik anyaggal fizikai kölcsönhatásokat, kémiai kötések alakítson ki; felületén következik be az adszorpció. Az adszorbensek nagy felületű porózus anyagok, sok apró szemcséből állnak. Az adszorbensek lehetnek hidrofil poláris anyagok vagy apoláris hidrofób anyagok, mint például a szén alapú adszorbensek. Gyakori adszorbensek a szilikagél, zeolitok, műanyag polimerek, kovaföld és az aktív szén. A felületen adszorbeálódott anyagot adszorbeátumnak vagy adszorbátumnak nevezzük (1. ábra).



1. ábra Adszorpció alapfogalmak [1]

A felület és az adszorbeátum között ható erők erősségétől függően az adszorpciónak 2 fajtáját különböztetjük meg: a fiziszorpciót és a kemiszorpciót. Kemiszorpció esetén az adszorbeált molekulák kémiai kötéssel kapcsolódnak az adszorbeáló felülethez, a folyamat nem megfordítható, magas hőmérsékleten valósul meg és jelentős nagyságú aktiválási energiát igényel. A fiziszorpció tehát olyan reakció, ami a határfelületen játszódik le. Fiziszorpció esetén ez a kötés gyengébb, csak másodrendű Van de Waals erők játszanak szerepet, a folyamat megfordítható, alacsony hőmérsékleten is lejátszódik és alig igényel aktiválási energiát. Az adszorpciót befolyásoló tényezők a hőmérséklet, a nyomás, az adszorbens minősége és az oldószer minősége. Az adszorpció az egyensúlyi állapot beállásáig tart, addig amíg a tömbfázisban és a felületi rétegben lévő anyag kémiai potenciáljai kiegyenlítődnek. A deszorpció az adszorpcióval ellentétes folyamat, azaz a felületen felhalmozódott komponens eltávolodása. Az adszorpció egyensúlyban az adszorpció és a deszorpció sebessége egyenlő, vagyis ugyanannyi molekula kötődik meg a felületen, mint amennyi elhagyja azt.

Az adszorpciós folyamat jellemzésére adszorpciós izotermákat használnak. Az adszorpciós izoterma megadja az adszorbeátum egyensúlyi koncentrációjának függvényében az adszorbeált mennyiséget. Az egyensúlyi koncentráció a rendszerbe bevitt összes anyagmennyiség és az adszorbeálódott mennyiség közti különbség. [2] A leggyakrabban alkalmazott adszorpciós izoterma a Langmuir izoterma. Az alkalmazott egyenlete: [3]

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + C_e \cdot K_L}$$

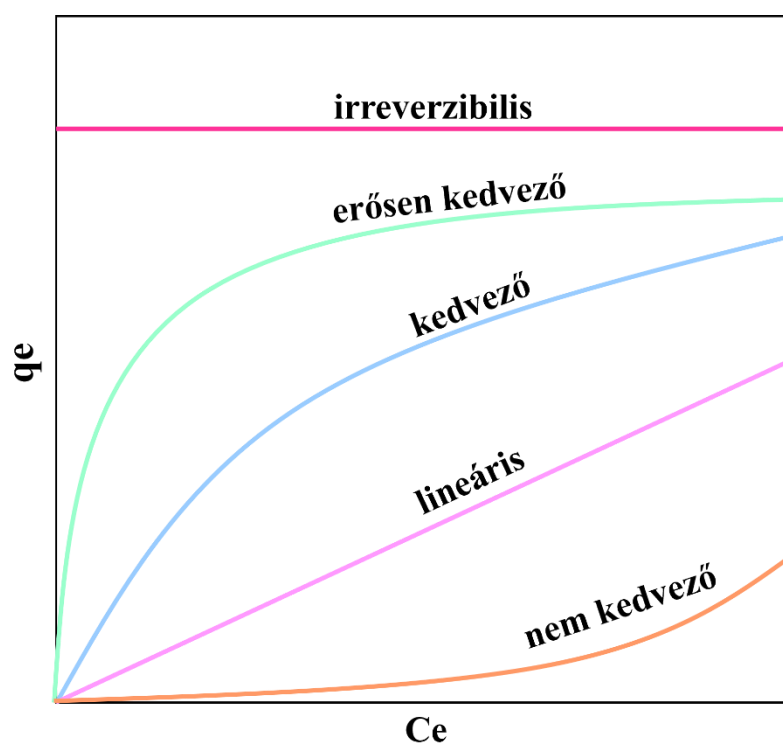
ahol q_e : fajlagosan adszorbeált mennyiség (mmol/g vagy mg/g),

q_m : maximális adszorpciós kapacitás (mmol/g vagy mg/g),

K_L : Langmuir egyensúlyi állandó,

C_e : egyensúlyi koncentráció (mmol/l vagy mg/l)

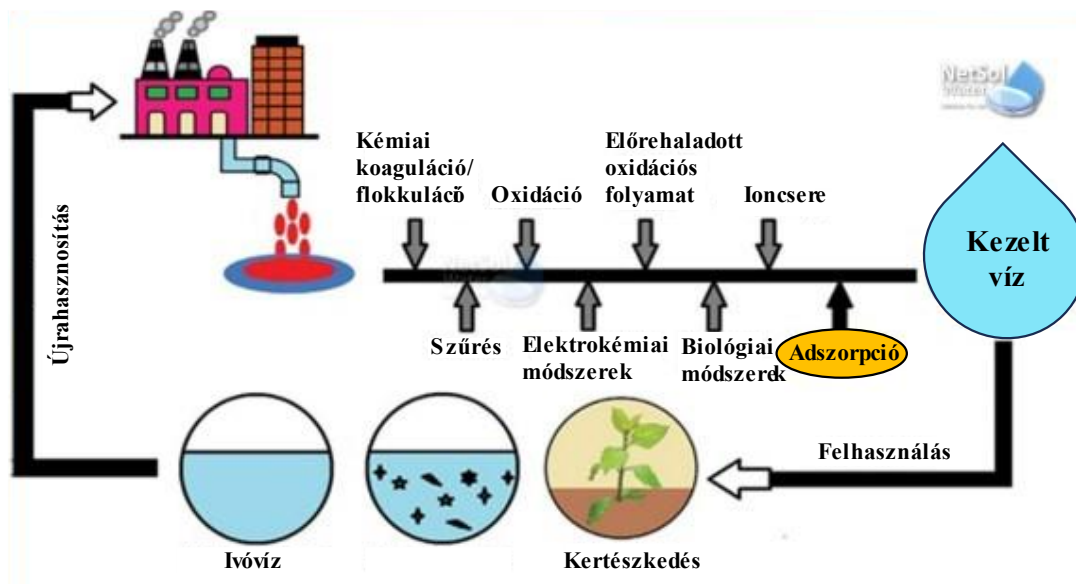
Az izotermák jellegéből következtetni tudunk arra, hogy az alkalmazott körülmények között az adszorpciós folyamat kedvezményezett vagy nem kedvezményezett. Az alábbi, 2. ábrán a leggyakrabban előforduló izoterma jelleggörbék láthatók. Ezen belül is 5 típust ábrázoltam: irreverzibilis, erősen kedvező, kedvező, lineáris vagy nem kedvező. [4]



2. ábra Izoterma jelleggörbe típusok

5.2 A víztisztítás folyamata

A gyors iparosítás a jelentős szennyvízkibocsátás miatt átalakította a vízi ökoszisztémát. A fenntartható vízellátás iránti kereslet a mai világban egyre nő. Szükség van a vizes közegbe került szennyező anyagok gyors eltávolítására (3. ábra). [5]



3. ábra Ipari víztisztítás folyamata [6]

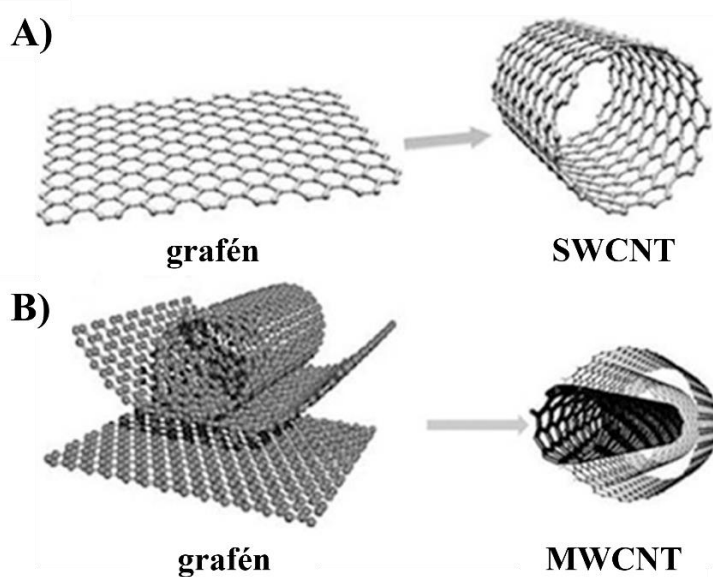
Bányaművekből, börgyárakból, elektronikai iparból, galvanizáló, petrokkémiai és textilipari üzemekből származó szennyvízben kimutathatóak a nehézfémionok, mint például a kobalt, réz, nikkel, ólom, króm és cink. Ezek a szennyező anyagok káros hatást gyakorolnak mind az emberi, biológiai szervezetekre és a vízi élővilágra. Az emberi szervezetben felhalmozódva különböző betegségeket és rendellenességeket idéznek elő. A nehézfémek szennyvizekből történő eltávolítására széles körben alkalmaznak módszereket melyek közé tartozik az ioncsere, a kémiai kicsapás, a fordított ozmózis, a párologtatás, a membránszűrés és az adszorpció. [7] Ezen technikáknak vannak korlátai, mint például az iszaptermelés, a magas üzemeltetési és karbantartási költség.

Az adszorpció továbbra is kiemelkedő a többi technikával szemben egyszerű kialakításának, sokoldalúságának, költséghatékonyságának köszönhetően. Továbbá a folyamat során nem képződnek másodlagos szennyező anyagok és alacsony koncentrációkörülmények mellett is megvalósítható. [5] Az adszorpcióval végzett víztisztítás lényege, hogy a tisztítandó vízben levő molekulák rátapadnak a vízhez adott szilárd anyag, az adszorbens felületére. Az adszorbens magához vonzza és megköti a szennyező anyagokat. Ezután az adszorbent és a hozzá tapadt anyagot kiszűrik a vízből, majd további szűrési lépéseket követően tiszta, használatra kész vizet

kapunk. Az adszorpciós víztisztításhoz gyakran aktív szenet alkalmaznak. Az aktív szén jó szennyeződés eltávolítónak tekinthető porózus felületének köszönhetően. Mivel az aktív szén nem képes megkötni önmagában az esetlegesen vízben előforduló baktériumokat, ezért a biztonság érdekében másodlagos anyagokkal, például ezüsttel impregnálják. A tudomány fejlődésével újabb és jobb teljesítményre képes adszorbenseket keresnek, például az aktív szén alternatívájaként sokat vizsgált szénformák a szén nanocsövek vagy a szénszálak is.

5.3 Szén nanocsövek

A szén nanocsövek (CNT-k) széles körben alkalmazott hordozók. Kiemelt szerepet töltenek be a nanotechnológiai kutatásokban, főleg környezetvédelmi és egyéb mérnöki területeken. [8] A szén nanocsövek kvázi grafitsíkok felcsavarásával létrehozott hengerek, melyek átmérője a nano tartományba esik. Megkülönböztetünk egyfalú (SWCNT) és többfalú (MWCNT) nanocsöveket. A 4. ábrán láthatjuk, hogy az MWCNT esetében a szénszerkezet csövekből áll, mintha több grafitsíkot „tekertünk” volna fel.



4. ábra A) Egyfalú (SWCNT) és B) többfalú (MWCNT) szén nanocsövek szerkezete [9]

Az egyfalú nanocsöveket további csoportokba sorolhatjuk, a grafitsík feltekeredése alapján lehetnek karosszék, cikkcakk és királis nanocsövek. A karosszék formájú csövek fémes viselkedést, a cikkcakkosak félvezető tulajdonságot mutatnak, a királisok esetében pedig a kiralitás határozza meg a nanocső viselkedését.[10] A nanocsövek egyik különleges megjelenési formája a bambusz szerkezetű szén nanocső (BCNT). A BCNT a többfalú nanocsövek családjába tartozik, a belsejét görbült grafitsíkok bontják szakaszokra hosszanti

irányban, tehát a cső belseje nem átjárható. A szerkezetet akárcsak egy bambusz pácát, úgy lehet elképzelni.

5.4 Különböző szénformák alkalmazása adszorbensként

B. H. Hameed és társai a metilénkék festék adszorpcióját vizsgálták bambusz alapú aktív szén adszorbensen. A bambusz alapú aktív szenet a következőképpen állították elő: a helyi (malajziai) bambuszt mosták, szárították és 1-2 mm darabokra aprították, majd 700 °C-on, nitrogén áramban 1 órán át karbonizálták. Az így keletkezett szenet KOH oldatban áztatták, majd szárították, végül csökemencében 850°C-on CO₂ áramban aktiválták. A terméket N₂ áramban hűtötték szobahőmérsékletűre és desztillált vízzel mosták. A felülúszó metilénkék koncentrációját adszorpció előtt és után UV-VIS spektrofotométerrel mérték 668 nm-en. Az aktív szén felülúszója ezen a hullámhosszon nem mutatott elnyelést. Az adszorpciós kísérleteket 250ml-es Erlenmeyer lombikokban végezték, melybe 200 ml különböző kiindulási koncentrációjú festékoldatot mértek be és 0,2 g aktív szenet adtak hozzájuk. Az egyensúly eléréséhez a mintákat 48 órán át rázatták, állandó 30°C-os hőmérsékleten. Hasonlóképp elvégezték ugyan ezt a kísérletet aktív szén adszorbens nélkül is, hogy vak oldatként használják. Néhány csepp hígított sósav és NaOH oldat felhasználásával az oldatok kémhatását pH=7-re állították be. A rázatás végén a mintákat leszűrték és elemezték. Az adszorpciós izotermákat egyensúlyi körülmények között határozták meg. Az egyensúlyi állapot eléréséhez 6 óra volt szükséges 100-300 mg/l terjedő koncentrációjú oldatoknál. A 400-500 mg/l oldatok esetében ez az idő 24 óra volt. Ebből a kísérletsorozatból Hameed és munkatársai megállapították, hogy az aktivált szénre adszorbeálódott festék mennyisége az idő előrehaladtával nő. A Langmuir izoterma alapján a bambusz alapú aktív szén maximális adszorpciós kapacitása 454,20 mg metilénkék / 1 g adszorbens. [11]

Tonghao Liu és kollégái kísérleteik során grafén adszorpciós képességét vizsgálták metilénkék festék vizes oldatában. A metilénkékből 1000 mg/l-es törzsoldatot készítettek, a kísérlethez 250ml-es Erlenmeyer lombikokat használtak, melyekbe 100ml-t mértek be a törzsoldatból. A rázatás szabályozott hőmérsékletű vízfürdős rázógépből történt. Az oldatokban lévő metilénkék koncentrációját UV látható spektrofotométerrel mérték meg. A pH függésre végzett kísérletek esetében 100 ml-nyi 60 mg/l koncentrációjú oldatokat használtak, melyeknek pH-ját kevés HNO₃ és NaOH oldattal állították be pH=3-10 között a megfelelő értékekre. Az eredmények azt mutatják, hogy az adszorbeálódott metilénkék mennyisége kis mértékben változik a pH tartományban. pH=3-nál 85,95%, pH=10-nél 99,68%. Az adszorbens

menyiségének vizsgálata során 60 mg/l és 100 mg/l koncentrációjú metilénkék oldatokból 100 ml-t használtak, a grafénből pedig 0,02-0,17 g-ot mértek be. Az adszorbens által az oldatból eltávolított metilénkék mennyisége nő a grafén mennyiségével. Azonos tömegű grafénnél a magasabb metilénkék koncentráció magasabb egyensúlyi adszorpciós koncentrációval jár együtt. Az érintkezési időre végzett kísérleteknél 1 g adszorbenst adtak 2l 20 mg/l-es és 40 mg/l-es metilénkék oldatokhoz. A bizonyos időközönként levett mintákat szűrték és megmérték az adszorpciójukat. Mindkét kiindulási koncentráció esetén az idő elteltével fokozatosan nő a metilénkék koncentráció. Az egyensúly eléréséhez szükséges idő 20 mg/l-nél 255 perc, 40 mg/l-nél 855 perc volt. Az egyensúlyban adszorbeálódott festék mennyisége 20 mg/l esetén 39,92 mg/g, 40 mg/l koncentráció esetén 79,78 mg/g. A koncentráció megduplázásának hatására az adszorpciós képesség is a duplájára nőtt. Tehát a metilénkék adszorpciója koncentrációfüggő. Liu és munkatársai a hőmérsékletfüggésre is végeztek kísérleteket. A metilénkék grafénre történő adszorpcióját 20, 30 és 60 °C-on is vizsgálták. Ahogy a hőmérséklet nőtt, úgy nőtt az adszorpciós kapacitás. 20 °C-on ezt 153,8 mg/g-nak, 60 °C-on pedig 204,8 mg/g-nak mérték. Az adszorpciós folyamatot Langmuir izotermával jellemezték, melyből megállapították, hogy szobahőmérsékleten a grafén maximális adszorpciós kapacitása 153,85 mg/g. Ebből arra következtettek, hogy a grafén egy hatékony adszorbens metilénkék adszorpcióra. [12]

Kobyá és munkatársai sárgabarack magból készítettek aktív szenet és ezt használták nehézfémion vizes oldatból történő megkötésére. A sárgabarack magot malommal porrá őrölték és megfelelő mérettartományúra (2 mm x 0,5 mm) szitálták az aktiválást megelőzően. Az aktiváláshoz tömény kénsavat használtak és 200 °C-ra helyezték a mintát 1 napra. Miután szobahőmérsékletűre hűlt desztillált vízzel mosták és 1%-os NaHCO₃ oldatban áztatták, amíg az összes sav el nem távozott az elegyből. Az adszorpciós kísérletek során a pH függést vizsgálták. A törzsoldatok elkészítéséhez CdSO₄, NiSO₄, CuSO₄, Co(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃, K₂Cr₂O₇ sókat használtak. Az oldatok kezdeti pH-ját 0,1M NaOH és 0,05M H₂SO₄ oldattal állították be. 100 ml-es Erlenmeyer lombikokba 0,1 g adszorbenst és 50 ml-nyi törzsoldatot mértek be, majd 48 órán át rázófürdőben rázták. A ráztatás előtti és utáni ionkoncentrációkat atomabszorpciós spektrofotométerrel mérték meg, kivéve a krómot, amit spektrofotometriásan határoztak meg difenil-karbaziddal. A Cr(VI) esetében az adszorbeált mennyiség 34,70 mg/g-ról 7,86 mg/g-ra csökkent, ahogy a pH 1-ről 6-ra nőtt. A többi fémion esetén az adszorbeált mennyiségek nőttek, ahogy a pH-nőtt 1-6-ig. A kísérletekből megállapították a különböző fémionokra vonatkozó optimális pH értékeket is és azt, hogy az adott pH-n a fémion hány %-át távolította el az adszorbens az oldatból (1. táblázat). Az

eredmények alapján a barackmagból előállított aktív szén adszorbens nehézfémion adszorpciója erősen pH függő.[7]

1. táblázat Sárgabarack magból készített aktív szén által adszorbeált fémionok mennyisége optimalizált pH értékeken [7]

Fém ion	pH	Adszorbeált %
Cr(VI)	1	99,99 %
Cd(II)	5	99,67 %
Co(II)	6	99,11 %
Cr(III)	4	98,56 %
Ni(II)	4	97,59 %
Cu(II)	4	96,24 %
Pb(II)	3	99,83%

Yan-Hui Li és munkatársai az ólom adszorpcióját vizsgálták szén nanocsöveken. A szén nanocsöveket propilén:hidrogén=2:1 arányú elegyből állították elő katalitikus pirolízissel 750 °C-on kerámia csőkemencében. A reakcióhoz Ni katalizátort használtak. Az adszorpció tesztekhez 1000 mg/l-es törzsoldatot készítettek $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -ből, ezt később a megfelelő koncentrációkra hígították. Az adszorpció kísérleteket üvegcsövekben végezték, szobahőmérsékleten. Az adszorbensből 0,05 g-ot mértek be, ehhez 100 ml, 2-14 mg/l koncentrációjú $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oldatot adtak. Az oldatokat 3,5 valamint 7-es pH-n vizsgálták. A mintákat 6 órán át rázatták szobahőmérsékleten, majd membránszűrővel szűrték. A szűrletek Pb tartalmát atomabszorpció spektrofotométerrel mérték. Az eredmények azt mutatják, hogy a sima nanocsőnek kisebb az adszorpció képessége, mint a savval kezelté. A salétromsavval kezelt nanocső adszorpció kapacitása 15,6 mg Pb(II)/ 1 g adszorbens pH=5 értéken. Yan-Hui és társai azt is megállapították, hogy a pH növekedésével (pH=3-7) az adszorpció képesség is nőtt. Az egyensúlyt az oldat 40 percnyi rázatás után érte el, ekkor a nanocső az ólom 87,8%-át távolította el az oldatból. A Langmuir izoterma alapján ez 17,5 mg/g adszorpció képességet jelent. [13]

Mona Karnib és kollégái az aktív szén, a szilícium-dioxid, valamint aktív szén/szilícium-dioxid kompozit adszorpcióját vizsgálták. A cél a nehézfémionok (ólom, kadmium, nikkel, króm és cink) vizes oldatból történő eltávolítása volt. Az aktív szenet hőkezeléssel állították elő, desztillált vízzel mosták és 4 órán át 450 °C-on hevítették. A SiO_2 felületmódosítását 3-aminopropil-trietoxiszilánnal végezték. 10 g SiO_2 port adtak 150 ml etanolhoz, majd fél órán át kevertették, hogy szuszpenziót kapjanak. További 150 ml etanolt és 0,5 ml szilánt adtak a szuszpenzióhoz. A reakcióelegyet 50 °C-on, 12 órán kevertették, a benne maradt, fel nem

oldódott részecskéket leszűrték, etanollal és desztillált vízzel mosták. Az aktív szénrel bevont SiO_2 adszorbens kompozitot SiO_2 :aktív szén = 2:3 arányban készítették el, 1 órán át mágneses keverést alkalmazva. A csapadékot összegyűjtötték, többször desztillált vízzel mosták, hogy eltávolítsák a még meg nem kötött aktív szenet, majd szárították 60°C -on. Felhasználás előtt elporították az előállított adszorbenst. Az adszorpciós kísérletekhez 20 mg aktív szenet és 20 ml megfelelő koncentrációjú (30, 50, 100, 200 ppm) törzsoldatot használtak. A $\text{pH}=2$ értéket 0,1M HCl oldattal állították be. A mintákat 20 percig szonikáltatták majd állni hagyták 24 órán át, szobahőmérsékleten, hogy elérje az egyensúlyt. Az oldatok nehézfém tartalmát atomabszorpciós spektrofotométerrel vizsgálták. A Lagmuir izoterma alapján az adszorbens maximális adszorpciós kapacitása kadmiumra nézve 178,5 mg/g, az Pb-é 294,11 mg/g, Ni-é 400 mg/g, a Zn-é 344,82 mg/g és a Cr-é 60,9 mg/g. A kompozit adszorbens 30 ppm-en és 200 ppm-en volt a leghatékonyabb, a 92,1 és 87,6 %-os nehézfém eltávolítással. [14]

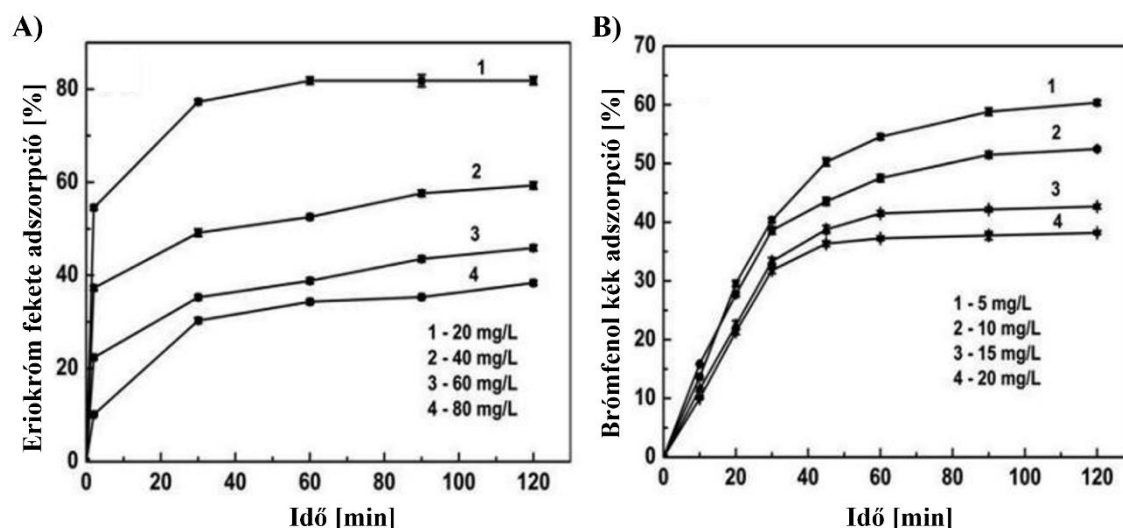
Yunjin Yao és kollégái metilénkék megkötésének hőmérsékletfüggését vizsgálták szén nanocsöveken. A szén nanocsöveket kémiai gőzleválasztással állították elő acetilén krakkolásából származó szén felhasználásával. Katalizátorként szilícium-dioxidba ágyazott vas nanorészecskéket használtak, amiket vas-nitrát oldat és tetraetoxi-szilán összekeverésével állítottak elő szol-gél folyamatban. A nyers termék szennyeződésekkel tartalmazott (aerogélhordozót, aktív szenet, katalizátor részecskét, amorf szenet), ezért kétlépéses tisztítási eljárással tisztították meg. Az adszorpciós vizsgálatokat 100 ml-es üvegekben végezték, 15 mg szén nanocsővel és 50 ml metilénkék festékoldattal, melyek kiindulási koncentrációja 5-40 mg/l volt. A minták pH -ját 2M HCl és 0,5M NaOH oldattal állították be $\text{pH}=7$ értékre. A kísérleteket 273, 298 és 333K-en végezték el. Az eredmények alapján a hőmérséklet növekedésével nőtt a maximális adszorpciós kapacitás, a Langmuir izotermák alapján 298 K-en 35 mg/g, 298 K-en 46,2 mg/g, 333K-en pedig 64,7 mg/g. [15]

5.5 Mágneses adszorbensek használata víztisztításban

Az utóbbi években egyre több közleményben foglalkoznak mágneses részecskék előállításával és vizsgálatával. Ezen anyagok adszorpciós kísérletben való alkalmazása hatékony és gyors elválasztást tesz lehetővé mágneses tulajdonságuk miatt. Az adszorbens szintézise során az alap adszorbensre különböző fémek oxidjait ágyazzák be, így külső mágneses tér alkalmazása esetén ezek könnyen eltávolíthatóak az oldatból. [16][17]

S. Mishra és munkatársai CoFe_2O_4 -et és NiFe_2O_4 -et állítottak elő hidrotermális úton. Az adszorpciós kísérleteket brómfenol kék és eriokróm fekete szerves festékek vizes oldatával

végezték. Az adszorpciós tesztek rázógép segítségével végezték, majd az adszorbenst centrifugálással választották el az oldattól. Az oldatban maradt festékkoncentrációt UV-látható spektrofotométerrel mérték meg, az eriokróm fekete esetében 527nm-en, a brómfenol kéknél 591nm-en. Ugyanazon körülmények között a kobalt-ferrit adszorpciós képessége jóval nagyobbak bizonyult a nikkel-ferriténél. Az eriokróm fekete festék 40 mg/l vizes oldatából a CoFe_2O_4 a festék 59,3%-át adszorbeálta, amíg a NiFe_2O_4 csak a festék 30%-át. A brómfenol kék esetében, annak 5 mg/l vizes oldatából a CoFe_2O_4 a festék 61,4%-át, a NiFe_2O_4 a brómfenol kék 32,1%-át adszorbeálta. A Langmuir izoterma alapján a maximális adszorpciós kapacitás: 1 g CoFe_2O_4 82,6 mg eriokróm feketét és 25,6 mg brómfenol kéket kötött meg. Ezen eredmények alapján S. Mishra és társai az optimalizálást a CoFe_2O_4 -re végezték el, mivel az jobb adszorpciós képességeket mutatott. A kísérletek során a következő körülmények változásának hatását vették figyelembe: a festékkoldatok kezdeti koncentrációja, a pH, az érintkezési idő/rázatási idő, az adszorbens mennyisége és a hőmérséklet. A rázatási idő hatásának vizsgálatát 240 percig végezték, mely során a pH és az adszorbens mennyisége fix volt. A festék adszorpciója az elején gyors, majd lassul és 120 percnél éri el az egyensúlyt, ezért ezt választották az optimális rázatási időnek. A maximális adszorpcióhoz szükséges dózis megállapításához az adszorbens mennyiségét 0,1-1 g/l között változtatták fix koncentráció mellett. A pH hatását pH=2-10 között vizsgálták, fix 20 mg/l-es festék koncentráció mellett. Az optimális pH=6,5-nek bizonyult. [18]



5. ábra CoFe_2O_4 adszorbens eriokróm fekete (A) és a brómfenol kék (B) megkötőképességének időfüggése különböző festékkoncentrációk alkalmazásakor [18]

Branka és kollégái tiol funkcionális kobalt-ferrit nanorészecskéket használtak az Pb(II) -ion vízből történő eltávolítására. Ezeket a mágneses részecskéket ko-precipitációs eljárással

állították elő, a felületüket tetraetoxi-szilánnal és 3-merkaptopropil-trimetoxiszilánnal módosították. Az adszorpciós kísérletek során időfüggést, hőmérsékletfüggést, koncentrációfüggést és pH függést vizsgáltak. A nanorészecskéket a következőképpen készítették elő: 300 mg kobalt-ferritet 60 ml 0,1M citromsav oldatban szuszpendáltak. Az oldat pH-ját 5,7-re állították be 25 m/m%-os ammónia oldattal. A szuszpenziót 87°C környékére melegítették, majd ezen a hőfokon 2 órán át intenzíven kevertették. A kevertetési idő leteltével szobahőmérsékletűre hűtötték és 2500 rpm-en 20 percig centrifugálták, hogy egy stabil, mágneses kolloid oldatot kapjanak. A kobalt-ferrit felszínének funkcionálizálása egy 24 órán át tartó, lúgos közegben véghez vitt 2 lépéses folyamat volt. Az első lépésben az elkészített mágneses kobalt-ferrit kolloid oldatot ultratiszta vízzel hígították és megfelelő mennyiségű tetraetil-ortoszilikátot (TEOST-t) és 3-merkaptopropiltrimetoxi-szilánt (MPTMS-t) adtak hozzá. Az oldat pH-ját folyamatosan 10,5-ön tartották, a hőmérsékletet pedig 25 °C-on. A bevonási eljárás 1 órás volt, melynek eredményeként egy enyhén barna színű termék képződött. A funkcionizált nanorészecskéket végül Pb(II)-ionok oldatában diszpergálták, hogy adszorpciós vizsgálatokat tudjanak vele végezni. Az adszorbens oldattól történő elválasztása mágnessel történt. A felülúszót atomabszorpciós spektroszkóppal (AAS) elemezték. A pH függés vizsgálatát 20 mg nanorészecskével végezték 20 mg/l-es különböző pH-jú Pb(NO₃)₂ oldatban. A pH 5-8,5 terjedt, az adszorpció ideje 3 óra volt, szobahőmérsékleten. Az Pb(II)-ion pH=7 alatt van jelen a vízben ion formában, e pH érték felett komplexeket, csapadékokat alkot, ezért a további kísérleteket pH=5,5-7,5 tartományban végezték. Az adszorbens mennyiségére vonatkozó kísérleteknél 4, 10, 20, 40 mg-nyi kobalt-ferritet mértek be, a törzsoldat koncentrációja 20 mg/l volt. Az adszorbens nehézfémion eltávolító képessége az oldatban található nanorészecske koncentrációjának növekedésével együtt nőtt. Az időfüggésre végzett vizsgálatok során 20 mg nanorészecskét mértek be és az oldatok rázatási ideje 15 perctől 10 óráig terjedt pH=4 és pH=9 értékű oldatokban. Az egyensúlyi koncentrációt 1 órányi rázás után érte el az oldat. 15 perc után a 10-es pH-jú oldatban az adszorbens a Pb²⁺ 72%-át távolította el. A hőmérsékletfüggés esetén a kísérleteket 4-60 °C közé eső hőmérsékleteken végezték el 3 órás rázatási idővel. 4°C-on az adszorbens az ólom 31%-át míg 60 °C-on annak 48%-át távolította el. A hőmérséklet emelésével nőtt az eltávolított Pb²⁺ mennyisége. [19]

Jayalakshmi és társai ko-precipitációs módszerrel előállított kobalt-ferrit nanorészecskék adszorpciós képességét vizsgálták ólom, cink, kongóvörös és malachit zöld vizes oldatával. A vizsgált paraméterek között szerepelt az érintkezési idő, az adszorbens tömege, az oldat pH-ja és kiindulási koncentrációja. A kísérletek elvégzéséhez 1000 mg/l Pb(NO₃)₂ törzsoldatot

készítettek. Hasonlóképp jártak el a ZnSO_4 és a festék törzsoldatok esetében is. Az adszorpcióhoz 250 ml-es Erlenmeyer lombikokat használtak, amikbe 50ml-nyi 50 mg/l koncentrációjú $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , kongóvörös és malachit zöld oldatokat mértek be, valamint megfelelő mennyiségű (0,05 g) kobalt-ferrit adszorbenst. A mintákat körkörös mozdulatokat végző rázógépre tették. Az egyensúlyi koncentráció elérése után az adszorbenst szűréssel vagy centrifugálással választották el. A nehézfém oldatokat atomabszorpciós spektrométerrel, a festék oldatokat UV látható spektrofotométerrel vizsgálták. A kongóvörös esetén a hullámhossz 497 nm volt, a malachit zöldnél pedig 620 nm. A rázatási idő hatását 10-120 percig vizsgálták az Pb, Zn és malachit zöld esetében. A kongóvörösénél ez 10-140 percig tartott. Az adszorpció egyensúlyt a minták 60 percnél érték el, ekkor a Pb, Zn és malachit zöld 98,2 %-át távolította el az oldatból a kobalt-ferrit. A kongóvörössel készült mintákat 130 percig kellett rázatni, hogy elérjék az egyensúlyt. Ekkor a festék 95%-át távolította el a kobalt-ferrit. Az időfüggésre végzett kísérletek eredményeként a Pb, Zn, malachit zöld optimális rázatási ideje 60 perc lett, a kongóvöröse 130 perc. Az adszorbens mennyiségére vonatkozó tesztnél 0,05-0,5g-nyi mennyiséggel végezték el a kísérleteket. A koncentrációfüggés során 10-100 mg/l-nyi koncentrációkkal dolgoztak. Az eredmények a következőképpen alakultak: az Pb esetén 0,15g adszorbens bemérése 99,6%-os, a Zn-nél 0,3 g adszorbens bemérése 97,6%-os, a kongóvörösénél 0,3 g adszorbens bemérése 74,3%-os, végül a malachit zöld esetében 0,25g bemért adszorbens 70%-os eltávolítási hatékonyságot mutatott. A pH függés esetén az oldatok kémhatását pH=2-10 közötti értékekre állították be. A Pb eltávolítás hatékonysága pH=4-ig fokozatosan emelkedett, majd magasabb pH esetén csökkent. pH=6-tól nagyobb értéken az Pb^{2+} ionok $\text{Pb}(\text{OH})_2$ csapadékként váltak ki, ami a kobalt-ferrit adszorpciós képességét csökkenti. A kísérletek alapján pH=6-nál az adszorbens eléri a maximális felvevőképességét (89%), ezért pH=6 értéket választották az optimálisnak az Pb esetén, a pH függésre végzett vizsgálatok után. A Zn-nél magasabb pH tartományban mozogtak a kísérletek, pH=9-11 között. A Zn esetében pH=8 bizonyult az optimalizált pH értéknek, itt az adszorbens a Zn 87,2 %-át távolította el az oldatból. A kongóvörös optimalizálása során a pH=4 értéket választották. Ezen a pH-n a festék 99 %-át távolítja el az oldatból az adszorbens. A malachit zöld esetén az optimális pH érték pH=10 lett, amelyen az adszorbens a festék 94%-át távolítja el. A szennyezők (Pb, Zn, kongóvörös, malachit zöld) kezdeti koncentráció függését már az optimalizált körülmények közt vizsgálták. A Langmuir izoterma alapján a maximális adszorpciós kapacitások: az Pb-nál 275 mg, a Zn-nél 390 mg, a kongóvörösénél 831 mg és a malachit zöldnél 161 mg / 1 g kobalt-ferrit adszorbens. [5]

5.6 Az aminfunkcionalizálás hatása

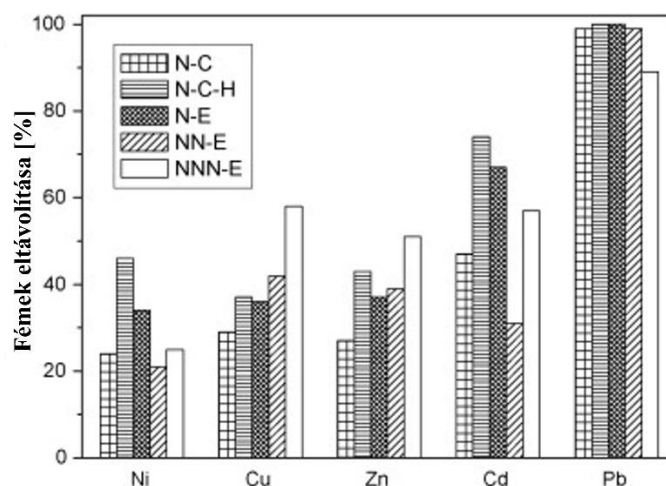
José és kollégái aminfunkcionalizált mezopórusos szilícium-dioxid anyagokat (SBA-15) állítottak elő a szennyvizekben lévő nehézfémek hatékony eltávolítására. Az aktív amino helyek beépítéséhez három szerves egységet választottak ki: az aminopropilt, az etiléndiaminopropilt és a dietiléntriaminopropilt. Az előállított anyagokat XRD-vel, nitrogénszorpció mérésekkel és egyéb kémiai kísérletekkel elemezték.

Az amin funkcionális szilika (SBA-15) előállítását szilícium-dioxid SBA-15 szintetizálása előzte meg, melyhez Pluronic 123 triblokk kopolimert használtak. Pluronic 123-at oldottak fel sósavban szobahőmérsékleten, ehhez TEOST-t adtak és a szintézist 40 °C-on, 20 órán át folyamatos kevertetés mellett végezték. A szilárd terméket szűréssel nyerték vissza és a templátot két különböző eljárással távolították el. Az egyiket 550 °C-on 5 órán keresztül kalcinálták (C anyag), a másikat etanolos refluxálással 24 órán át extrahálták (E anyag). A kalcinált szilícium-dioxid felületének további hidratálása 1 g C anyag 4 órán át tartó, forrásban lévő vízben történő keverésével történt, így C-H jelű anyag jött létre. A szilícium-dioxid felületének funkcionálásához ezekből az anyagokból 1,1-1,1 g-ot toluolban diszpergáltak, prekuzort adtak hozzá és 24 órán át refluxálták az elegyet. A szilárd anyagot vákuumszűréssel, majd toluolban történő Soxhlet extrakcióval tisztították. Az aminnal funkcionális szilícium-dioxid anyagokat G-SBA-15-N, G-SBA-15-NN és G-SBA-15-NNN jelöléssel látták el az egy, kettő és három aminfunkciós csoportot tartalmazó szerves láncoknak megfelelően. Mivel minden előállított anyag (C, E, C-H) funkcionálására propil-amino csoportot használtak így a kapott adszorbenseket G-SBA-15-N-C, G-SBA-15-N-E és G-SBA-15-N-C-H néven nevezték el. A két és három aminocsoportot tartalmazó szerves láncokkal történő funkcionizálás kizárólag az SBA-15-el végezték el, ezért ezeket az anyagokat SBA-15-NN-E és G-SBA-15-NNN-E néven nevezték el.

A ko-precipitációval kapott amin-funkcionális mezopórusos SBA-15 szilícium-dioxidot a korábban már ismert eljárás szerint szintetizálták. Ehhez 4 g Pluronic P123-at oldottak fel szobahőmérsékleten 125 ml sósavban, majd 40 °C-ra történő melegítés után 37 mmol TEOS-t adtak az oldathoz, amelyet 45 percig kevertettek. Ez után 4,1 mmol megfelelő szervoszilán prekuzort adagoltak hozzá, úgy, hogy a szintézisközegben 0,2 szilán/TEOS moláris arányt kapjanak. A reakcióelegyet 20 órán át kevertették majd 1 napig öregítették. A szilícium-dioxid-terméket szűréssel nyerték vissza majd megszáritották. A templátot etanollal reflux alatt

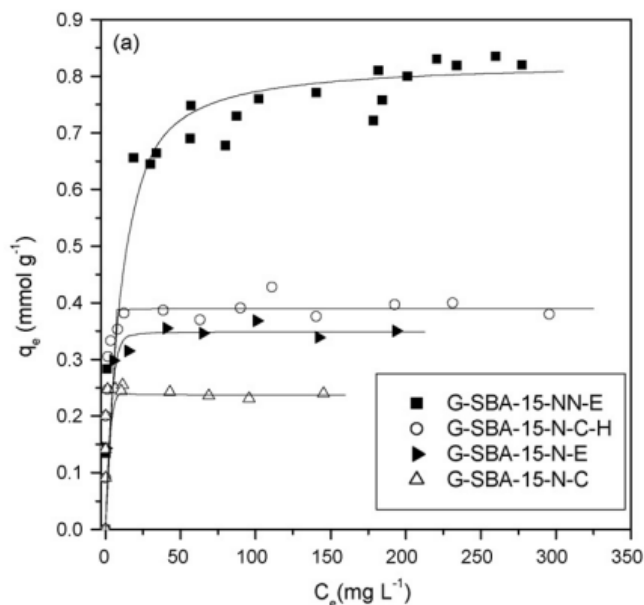
extrahálták, a szilárd anyagot leszűrték és 2 órán át 100 °C-on szárították. Az így kapott adszorbenseket C-SBA-15-N, C-SBA-15-NN és C-SBA-15-NNN jelölték.

A szintetizált anyagok fémeltávolító képességének vizsgálatára adszorpciós kísérletsorozatot végeztek, úgy, hogy 50 mg funkcionizált szilícium-dioxidot 45 ml fémoldatban, 25 °C-on kevertettek. A kísérletek kezdeti koncentrációja 100 mg/l volt és a felhasznált fémek Cu(II)-, Pb(II)-, Cd(II)-, Zn(II)-, és Ni(II)-nitrátok voltak. Az oldatokat az adszorbenssel 24 órán át kevertették és fecskendőszűrővel szűrték a végleges oldatok összegyűjtéséhez. A fémkoncentrációt mind a kiindulási, mind a végső oldatokban induktív-csatolású plazma atomemissziós spektroszkópiával (ICP-AES) határozták meg. A méréseket Varian Vista AX spektrométeren végezték, miután 0-10 mg/l koncentrációjú törzsoldatokkal kalibrálták a műszert. Az adszorbeált nehézfémek mennyiségét az oldatban levő kezdeti és végső fémkoncentrációk különbségével határozták meg. A tiszta SBA-15 minta nem mutatott adszorpciós tulajdonságot, így a módosított SBA-15 minták fémmegkötése kizárólag a szilícium-dioxidhoz kapcsolt amino csoportok jelenlétének tulajdonítható. A ko-precipitációval funkcionizált amin-SBA-15 anyagokkal végzett kísérletek esetén a jelentős nitrogéntartalom és a jó szerkezeti, illetve texturális tulajdonságok ellenére nem tapasztaltak kimutatható adszorpciót. Ezek az elhanyagolható adszorpciós értékek azt jelzik, hogy az anyagba épített amino csoportok nem hozzáférhetőek a fémek számára.[20] Más szerzők is rámutatnak, hogy a protonált aminok kölcsönhatásba léphetnek felületaktív anyagokkal és szilikát fajokkal is, mivel az SBA-15 szintézisét erős savas közegben végzik.[21] Ezen kölcsönhatások által a szerves láncok beépülnek a szilícium-dioxid falaiba, elfoglalva az adszorpcióhoz rendelkezésre álló szabad helyeket. [22,23] Ezzel szemben a monoamin, diamin és triamin szerves láncok beépítésével funkcionizált anyagok (G-SBA15-N-C, G-SBA-15-N-C-H, G-SBA-15-N-E, G-SBA-15-NN-E és G-SBA-15-NNN-E) figyelemre méltó fémmegkötő képességet mutattak, ami a 6. ábrán látható százalékokban. A legnagyobb adszorpciós kapacitást az Pb(II) ion esetében tapasztalták, a Cd(II) a középmezőnyben helyezkedik el, míg a Ni(II), Cu(II) és Zn(II) ionok zárják a sort, azonban ezek adszorpciós képessége is jónak mondható. Névlegesen minden oldat koncentrációja 100 mg/l volt, azonban a moláris koncentráció függ az atomok súlyától, ezért az Pb(II) oldatok majdnem négyszer olyan tömények, mint a Ni(II) oldatok. Ebből adódóan a Pb>Cd>Zn>Cu>Ni sorrendben csökkennek az adszorpciós kapacitások.



6. ábra A Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) és Pb(II) eltávolításának százalékos aránya aminnal oltott G-SBA-15 adszorbenssel [20]

Kutatásuk során José és kollégái először a rézet választották ki a teljes adszorpciós folyamat tanulmányozására, mely reprezentatív a Ni(II)/Cu(II)/Zn(II) csoport esetében megfigyelt viselkedés alapján. Az adszorpciós sebesség részletes vizsgálatát a G-SBA-15-NN anyagon végezték el. A kísérleteiket azonos kezdeti koncentrációjú rézoldatok 200 fordulat/perc kevertetésével végezték el, azonos mennyiségű adszorbens jelenlétében. A kevertetést különböző időpillanatokban állították le, az oldatokat szűrték és elemezték. Ezt a kísérletet három különböző koncentrációjú Cu(II) oldat esetében is elvégezték (5, 113 és 263 mg/l). A kutatócsoport a fémkoncentráció jelentős csökkenését tapasztalta a kísérlet kezdeti szakaszában. Bár az oldatkoncentráció 120 perc után változatlan maradt, a későbbi adszorpciós kísérletekhez 180 perces keverési időt alkalmaztak. Ez összhangban van a korábban más funkcióval ellátott SBA-15 adszorbensek esetén mért értékekkel. A csapat a többi adszorbenssel végzett kísérlet esetén is hasonló eredményt kapott az egyensúlyi időre vonatkozóan. A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy az egyensúly 24 óra kevertetés után állt be. A kezdeti koncentráció értékei összhangban voltak a kinetikai modellből számított értékekkel. A G-SBA-15-N-C, G-SBA-15-N-E, G-SBA-15-N-C-H és G-SBA-15-NN-E anyagok esetében a teljes adszorpciós izotermákat 25 °C-on vették fel, amihez számos kísérletet elvégeztek. Minden kísérletet 25 mg adszorbens és 45 ml oldat folytonos kevertetésével futtattak, melyekben a réz koncentrációja 5-300 mg/l között mozgott. Az összes izoterma éles kezdeti meredekséget mutatott, ami azt jelenti, hogy az anyagok alacsony fémkoncentráció mellett nagy hatékonyságú adszorbensként működnek, ráadásul, a réz(II)-ion koncentrációjának növekedésével elérték a telítési állandót. A kapott értékekre Langmuir izotermákat illesztettek, melyet a 7. ábrán láthatunk.



7. ábra A különböző G-SBA-15 adszorbensek rézadszorpciós izotermái 25 °C-on [20]

Yili Xie és munkatársai kagyló alapú, polietilénnel funkcionáliszt szén nanocsövek adszorpciós képességét tanulmányozták Cu(II) ion eltávolításán keresztül. Vizsgálták a kontakt időt, a pH-t és a hőmérsékletet. A termomechanikai elemzéshez Langmuir és Freundlich modelleket használtak. Az eredmények azt mutatták, hogy a szén nanocsöveket (CNT-ket) sikeresen lehet aminfunkcionalizálni és nagy Cu(II) adszorpciós hatékonyságot mutattak az adszorpciós kísérletek során. A polietiléndiaminnal funkcionáliszt szén nanocsövek (CNT-PDA) szintéziséhez 1 g CNT-t és 1 g dopaminhidrokloridot egy 500 ml-es lombikba tettek, melyhez Tris pufferoldatot adtak. Ezt követően a szuszpenziókat kb. 5 percig ultrahanggal kezelték, majd 8 órán át mágneses keverő segítségével kevertették. Végül 8000 rpm-en centrifugálták 10 percen át, 3-szor mosták ionmentes vízzel és 323K-en 24 órán át szárították. A CNT-PDA-PEI adszorbenst ugyan ezzel a módszerrel szintetizálták. 1 g polietilénimint (PEI) és 1 g CNT-PDA-t ionmentes vízzel és Tris pufferrel egy 500 ml-es lombikba mértek. 5 percig ultrahangozták a rendszert, centrifugálták, háromszor mosták desztillált vízzel, végül vákuumban szárították további adszorpciós kísérletekhez. A Cu(II) ionok eltávolításának vizsgálatára szakaszos adszorpciós kísérleteket végeztek, melyek során vizsgálták a kontakt idő, a pH, a hőmérséklet és a kezdeti koncentráció hatását. 50 ml, 10 mg/l-es Cu(II) oldathoz 10 mg adszorbenst adtak. Az egyensúlyi koncentráció meghatározásához UV-látható spektrofotométert használtak. A hőmérséklet hatását 303, 313, 323, 333, 343 és 353 K-en vizsgálták azonos mennyiségű adszorbenssel és azonos töménységű Cu(II) oldatban. A pH hatásának tesztelésére pH=2-10 közötti oldatokat készítettek 0,1 M HCl és 0,1 M NaOH oldatok

hozzáadásával. A Cu(II) ionok kezdeti koncentrációjának vizsgálatára különböző kiindulási koncentrációjú Cu(II) oldatokat használtak, melyek koncentrációja 10 mg/l – 120 mg/l tartományban volt. A modifikált CNT-PDA-PEI nanorészecskék adszorpciós képessége jobbnak bizonyult sima társaiknál. Ez azzal magyarázható, hogy a PEI molekulák konjugált kovalens kötéssel kapcsolódtak a CNT-PDA nanocsövek felszínéhez. A sima CNT-k maximális adszorpciós kapacitása 25,4 mg/g volt, míg a CNT-PDA-PEI adszorbensé elérte 34,6 mg/g-ot, ami a CNT-k felületén megkötődött PEI makromolekulákhoz kapcsolódó amin csoportoknak köszönhető. E jelentős adszorpciós kapacitás növekedésnek köszönhetően, tökéletes Cu(II) megkötő anyagnak bizonyult az előállított adszorbens. Továbbá a CNT-PDA-PEI adszorpciójának fokozódása a CNT-hez képest bizonyíték arra, hogy a kutatócsoport által leírt új előállítási stratégia megvalósítható és működőképes az anyagok felületének módosítására. Mivel az aktív adszorpciós helyek nőttek, az amincsoportok fontos szerepet játszottak az adszorpciós kapacitás fokozódásában. Ez a javulás elsősorban a funkcionális csoportok kationokkal való koordinációjának köszönhető, azonban a legtöbb ilyen kölcsönhatás nem specifikus, ezért a CNT-PDA-PEI nem szelektív adszorbens. A hőmérséklet hatását a CNT-PDA-PEI alapú adszorbensen 303-353 K tartományban vizsgálták Cu(II) ionokat tartalmazó oldatot alkalmazva közegként. A Cu(II) adszorpciós kapacitása 21,6 mg/g-ról 41,0 mg/g-ra nőtt a hőmérséklet 303 K-ről 353 K-re történő növelésével. A pH befolyásoló hatása nagy figyelmet kap, hiszen szerepet játszik mind a fémionok vizes oldatából történő nehézfémion megkötésben, mind a CNT-PDA-PEI amincsoportok protonálódási fokában. A Cu(II) oldat kezdeti pH-értékének CNT-PDA-PEI adszorpciójára gyakorolt hatásának vizsgálata érdekében a kutatócsoport különböző kezdeti pH értékű oldatokat készített pH=3-12 terjedő tartományban, szobahőmérsékleten. Az adszorpciós kapacitások 4,50 mg/g-ról 47,4 mg/g-ra nőtt a pH növekedésével, majd nagyjából pH=10 értéken stabilizálódott. Az első emelkedő szakaszban a CNT-PDA-PEI adszorpciós kapacitása alacsony a savas oldatokban lévő amin csoportok protonálódása miatt. A megkötött anyag növekvő tendenciája a gyengülő amin csoportokkal magyarázható, hiszen a pH növekedésével az amin csoportok deprotonálódnak. Lúgos környezetben az adszorpciós kapacitás jelentősebb volt, hiszen a CNT-PDA-PEI felülete porózus, nagymértékű az amin csoportok deprotonálódása. [24]

Mint a feldolgozott szakirodalomból kiderült, a különböző anyagok adszorpciós tulajdonságainak ismerete elengedhetetlen nem csak víztisztítási, de különböző kémiai folyamatok, például katalízis esetén is.

5.7 Irodalmi összefoglaló

A feldolgozott publikációk eredményeit a 2. táblázatban foglaltam össze. A nehézfémion adszorpció esetén a maximális adszorpciós kapacitás széles skálán, 17,5 mg/g és 344,82 mg/g értékek között mozgott. A cinkion megkötés két tanulmányban is rendkívül eredményes volt, de hasonlóan jó eredményeket értek el Pb(II)-ionokkal is. A szerves festékeknél még tágabb tartományban (25,6 mg/g és 831 mg/g között) találtam irodalmi példákat.

2. táblázat A feldolgozott publikációkban alkalmazott adszorbensek és megkötőképességük összehasonlítása

Adszorbens	Adszorbótípus	Max adszorpciós kapacitás mg/g	Max adszorpciós kapacitás mmol/g	Hivatkozás
CoFe₂O₄	brómfenolkék	25,6	0,038	[18]
	eriokrómfekete	82,6	0,179	
Bambusz alapú aktív szén	metilénkék	454,2	1,42	[11]
Grafén	metilénkék	153,85	0,481	[12]
CNT	metilénkék	35,4 (273K)	0,1106	[15]
		46,2 (298 K)	0,144	
		64,7 (333 K)	0,202	
CFN	kongóvrös	831	1,192	[5]
	malachitzöld	161	0,173	
	Pb(II)	275	1,327	
	Zn(II)	390	5,96	
CTN	Pb(II)	17,5	0,084	[13]
AC	Cd(II)	178,5	1,587	[14]
	Pb(II)	294,11	1,419	
	Ni(II)	400	6,81	
	Zn(II)	344,82	5,27	
	Cr(III)	60,9	1,171	
ASAC	Cr(VI)	34,70	0,6674	[7]
	Cd(II)	33,57	0,2986	
	Co(II)	30,07	0,3406	
	Cr(III)	29,47	0,5668	
	Ni(II)	27,21	0,4636	
	Cu(II)	24,21	0,3801	
	Pb(II)	22,85	0,1103	
G-SBA-15-NN-E	Cu(II)	52,74	0,83	[20]
G-SBA-15-N-C-H		24,78	0,39	
G-SBA-15-N-E		22,24	0,35	
G-SBA-15-N-C		15,25	0,24	
CNT-PDA-PEI	Cu(II)	70,9	1,11	[24]

5. Célkitűzés

Munkám során egy mágneses nanorészecske tartalmú, szén alapú adszorbens vizsgálatával foglalkoztam. Mivel az irodalomban a kobalt-ferritet, valamint a szén nanocsöveket is ígéretes adszorbensként tartják számon, célom az volt, hogy megvizsgáljam ezen két anyag társításával létrehozott kompozit adszorpciós képességét.

A kísérleteim során nem csak a kompozitot, hanem az összehasonlítás érdekében külön-külön a kobalt-ferrit és a szén nanocsövek megkötő képességét is vizsgáltam. Kísérleteim a későbbiekben kiterjedtek az aminfunkcionalizálás hatásának vizsgálatára is. Vizsgálataim nem csak a vizes közegből eltávolítható nehézfémek mennyiségének meghatározására terjedtek ki, hanem szerves festék megkötésére is alkalmaztam az adszorbenseket. A számos adszorpciót befolyásoló tényező közül, az idő, a pH és a koncentráció változtatásának hatását elemeztem.

6. Kísérleti rész

7.1 Felhasznált anyagok

Adszorbensként $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$ -t, CoFe_2O_4 -et, BCNT-t és $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ használtam, melyek a Miskolci Egyetem Kémiai Intézetében készültek. A szintézisekhez, illetve az adszorpciós kísérletekhez felhasznált anyagokat az 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat Felhasznált anyagok neve, képlete és származása

Felhasznált anyag	Képlet	Forgalmazó
butil-amin	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	Merck
etanolamin	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	Merck
etilénglikol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Donauchem
kobalt(II)-nitrát-hexahidrát	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	VWR Chemicals
metilénkék	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	Reanal
nátrium-acetát	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$	Reanal
nátrium-hidroxid	NaOH	Sigma-Aldrich
nikkel(II)-nitrát-hexahidrát	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Reanal
ólom(II)-nitrát	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Reanal
patosolv (77-82% etanol, 16-22% 2-propanol, 0,5-1% terc-butanol elegy)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	Molar
PEG 400	$\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$	Carl Roth
réz(II)-nitrát	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Reanal
sósav (36%-os)	HCl	VWR
vas(III)-nitrát-nonahidrát	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Reanal

7.2 Adsorbensek előállítása

7.2.1 Bambusz szerkezetű szén nanocsövek (BCNT) előállítása

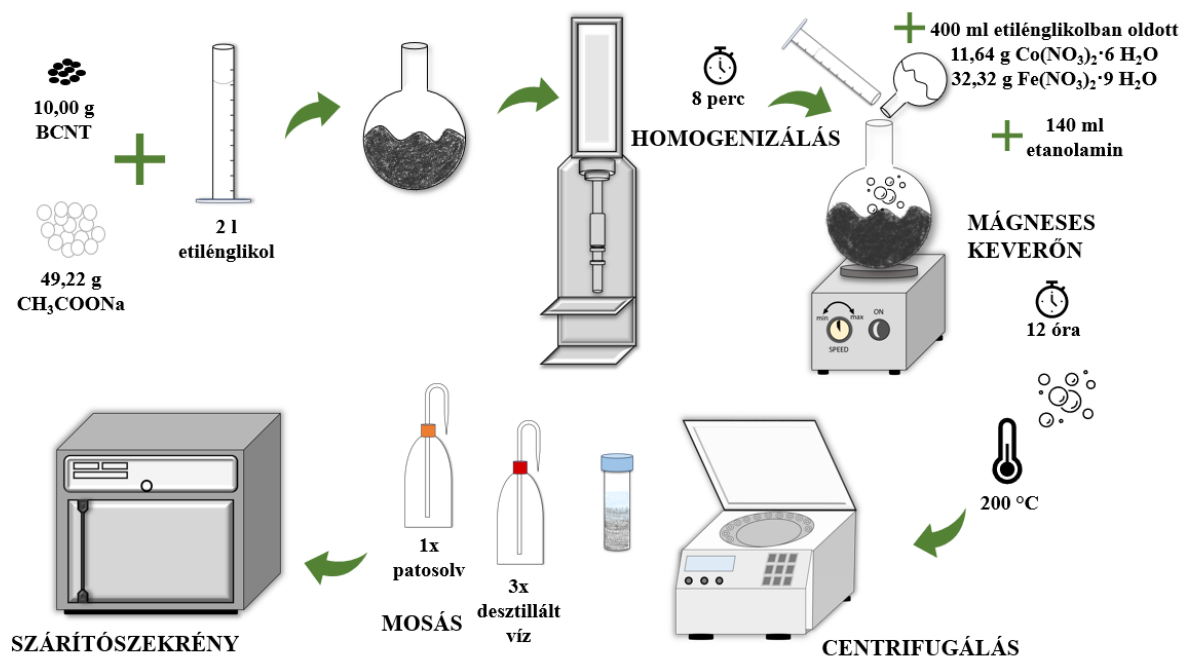
A szén nanocsövek szintézise CCVD módszerrel történt. A folyamat katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztást jelent, melynek lényege, hogy magas hőmérsékleten a szénforrást eljuttatjuk a katalizátorhoz vivőgáz segítségével. A katalizátoron szén nanocsövek fognak képződni. A szénforrást infúziós pumpa segítségével adagoltuk a kvarcreaktorba, közben nitrogén áramlást alkalmaztunk vivőgázként 150 ml/perc áramlási sebességgel. A hőmérsékletet folyamatosan mértük a szintézis során. A katalizátort egy kvarccsónakba mértük ki és így helyeztük a reaktortérbe. Szénforrásként butil-amin szolgált, melyet 6 ml/óra beadagolási sebességgel adtunk a rendszerhez. A reakció 20 percig tartott 700°C-os kemencében. Az eljárást a szükséges mennyiség elérése érdekében többször megismételtük.

7.2.2 Kobalt-ferrit (CoFe_2O_4) előállítása

Bemértünk 2,0 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 5,55 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ és 20,0 g PEG 400-at. 3 percig Hielscher ultrahangos homogenizátorral kezeltük, annak érdekében, hogy minél jobban homogenizáljuk az elegyet, majd 350°C-ra kemencébe tettük, 1 órára.

7.2.3 Szén nanocső hordozós mágneses nanorészecskék ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$) előállítása

10 g BCNT-t, 2 liter etilénlikolt és 49,22 g nátrium-acetátot mérünk ki egy 3 literes lombikba. Hielscher ultrahangos homogenizátorral 8 percen kezeltük a mintát, a jobb és gyorsabb elosztatás érdekében. Az elkészült diszperziót 5 literes lombikba töltöttük át és mágneses keverőre tettük. Funkcionalizálás céljából 140 ml etanolamint adtunk hozzá, majd 200°C-on, 12 órán keresztül kevertetve forraltuk az oldatot. A tisztítási folyamatot desztillált víz és centrifuga segítségével végeztük. Minden mintarészletet háromszor desztillált vízzel és egyszer patosolvval mostunk át. Végül szárítószekrényben szárítottuk a mintát. Az előállítási folyamatot addig ismételtük, amíg elegendő mennyiségű anyagot nem nyertünk a további kísérletekhez.



8. ábra Szén nanocső hordozós mágneses nanorészecskék (CoFe₂O₄-NH₂/BCNT) előállításának folyamata

7.2.4 Aminfunkcionalizált kobalt-ferrit előállítása (CoFe₂O₄-NH₂)

Az aminfunkcionalizált kobalt-ferrit nanorészecskék módosított koprecipitációs módszerrel készültek. 50 ml etilénglikolban vas(III)-nitrát nonahidrátot és kobalt-nitrát sóját oldottam. További 100 ml etilén glikolban 12,3 g nátrium-acetátot oldottam fel és 100 °C-ra melegítettem folyamatos kevertetés közben. A fém prekursorok oldatát glikolos nátrium-acetát oldathoz hozzáadtam, majd 35 ml etanol-amint is adtam a rendszerhez. Az elegyet 12 órán keresztül forraltam refluxáltatással. Ezt követően a részecskéket az oldatfázistól centrifugálással választottam el. Az így kinyert szilárd fázist desztillált vízzel mostam, majd egy mágnes segítségével elválasztottam a vizes fázistól dekantálással.

7.3 Vizsgálatokhoz felhasznált eszközök és működési elvük

7.3.1 Transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM)

A transzmissziós elektronmikroszkóp nélkülözhetetlen eszköz a nanotechnológia világában. A TEM a minta egyik oldalán elhelyezkedő megvilágító rendszerből és a minta másik oldalán elhelyezkedő képalkotó-, vetítő rendszerből áll. Az elektronmikroszkóp elektron sugárnyalábot használ a megfigyelendő tárgy felnagyítására. A nyaláb lehet párhuzamos, síkhullám ezt képalkotásnál használjuk, valamint lehet fókuszált, konvergens ezt az analitikában alkalmazzuk. Az elektronok terjedéséhez légüres térre van szükség, ezért mikroszkóp belsejében vákuumot kell létesíteni. Az elektron felfűtött volfrám izzószálból vagy lantanhexaboroid kristályból származik. Ezekből elektronágyú segítségével keletkezik sugár. A mintán áthaladó elektronokkal és képalkotó lencsékkel valódi, nagyított képet állítunk elő. Képi üzemmódban a legjobb minőségű TEM lényegében atomi felbontású, ezt nevezzük HRTEM-nek (High Resolution Electron Microscope). [25,26] A felvételek HRTEM, Talos F200x G2 X-FEG típusú elektron mikroszkóppal készült.

7.3.2 Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrofotométer (ICP-AES)

Az ICP-AES induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriát jelent. Ez egy kvantitatív elemanalitikai módszer, mely a vizsgált elem (esetemben nehézfémionok) adott mintában lévő koncentrációinak meghatározására képes. A gép plazma segítségével gerjesztett atomokat állít elő, amely a megfelelő kémiai elemre jellemző elektromágneses sugárzást bocsát ki. A plazmát argongázból állítják elő. Az oldat egy perisztaltikus pumpával jut a porlasztóba. A porlasztott anyag következő állomása közvetlenül a plazma. A minta a plazmában ionokra esik szét, a keletkezett plazmalángot nitrogén gázzal elvágják. A kibocsátott fény intenzitását korábban mért megfelelő intenzitáshoz hasonlítják.[27,28] A koncentrációt a kalibráló egyenes segítségével számítjuk ki. A kalibráló egyenes létrehozásához multielemes standard oldatból 10, 20, 50, 100 mg/l-es oldatot készítünk. A mérés elején ezeket az oldatokat visszük fel a gépbe vizsgálatra, majd ezekből a pontokból kapjuk a kalibráló egyenest. Az intenzitásokat mindig 3 hullámhosszon mértük a spektrális zavarások okozta hibák elkerülése érdekében. Az adszorbens által nem megkötött, oldatban maradt nehézfémionok koncentrációját Varian 720-ES típusú axiális plazma figyelésű ICP-AES géppel vizsgáltam.

7.3.3 UV látható spektrofotométer

Az adszorpciós kísérletek során szerves festékekkel, metilénkékekkel is dolgoztam. Ez a módszer az oldatban lévő molekulák és ionok fényelnyelésén alapszik. A mérést az adott anyag

abszorpciós sávjának maximumán végezzük. A metilénkék oldatokat a látható fény tartományában, 664 nm-en mértem. Ez a látható fény tartománya, tehát ide megfelelő volt az üveg küvetta, viszont, ha UV tartományban mérünk, akkor a küvettának UV fény áteresztőnek kell lenni, melyre a kvarcból készült küvetta az alkalmas. A küvettán áthaladó fény a detektorba jut. A koncentrációmérés alapja a Lambert-Beer törvény, mely kimondja, hogy a fényelnyelés egyenesen arányos az oldatban lévő anyag koncentrációjával és a mérendő oldaton áthaladó fény úthosszával. [29–31]. A méréseket kalibráló egyenes felvételével kezdtem. A kalibráló sor tagjai 0,0025; 0,005; 0,01; 0,025; és 0,05 mmol/l koncentrációjú metilénkék oldatok voltak. A kalibrálás befejeztével a minták abszorbanciáját mértem meg. A kalibráló görbe és a minták abszorbanciáinak segítségével pedig megállapítható volt a minták metilénkék tartalma. Ahhoz, hogy meg tudjam állapítani a nem adszorbeálódott, tehát oldatban maradt, metilénkék mennyiségét UV-6300PC típusú, UV-VIS spektrofotométert használtam.

7.4 Adszorpció kísérletek

Az adszorpció folyamatokat számos paraméter befolyásolhatja, Kísérleteim során ezek közül az idő, a pH, valamint az adszorptívum koncentrációjának hatását vizsgáltam az alkalmazott adszorbenseken. A kísérleteim során különböző nehézfémionok, valamint egy szerves festék (metilénkék) megkötődését is vizsgáltam.

7.4.1 Az időfüggés vizsgálata

Az nehézfémionokra végzett kísérletek esetében az adszorbensből 0,1 g-ot mértem be 9 db Erlenmeyer-lombikba. Először 20 mmol/l koncentrációjú törzsoldatot készítettem desztillált-vízből és az adott nehézfém sójából. A törzsoldatból további hígítással 9 db 50ml-es térfogatú oldatot készítettem, melyeket az adszorbenst tartalmazó Erlenmeyer lombikokba öntöttem. Az összeöntés után rázógépre tettem a mintákat, s innentől kezdve 180 percen át tartott a kísérlet. Megfelelő időpillanatokban (a rázatás kezdetétől számított 5., 15., 30., 60., 90., 120., 150. és 180. percekben) levettem egy-egy lombikot. A tartalmát vákuumszűrő segítségével leszűrtem. A szűrletet centrifugacsövekben gyűjtöttem össze, majd 10-szeres hígítást követően a nehézfémionok koncentrációját ICP-vel határoztam meg.

A festékadszorpció esetén a folyamat szintén a törzsoldat elkészítésével kezdődött, ami 1 mmol/l koncentrációjú volt. A törzsoldathoz metilénkét és desztillált vizet használtam. A törzsoldatból hígítással 0,1 mmol/l-es oldatot készítettem: 5 ml törzsoldatot mértem be az 50 ml-es lombikokba és jelre töltöttem őket desztillált vízzel. Az adszorbensekből 0,05 g-nyi

mennyiséget mértem ki 9 db Erlenmeyer lombikba, majd hozzájuk adtam a festék oldatokat. Ezt követően hasonlóképp jártam el, mint a nehézfémionok esetében, vagyis az érintkezési idő letelte után egy-egy oldatot levettem a rázógépről majd szűrtem azokat. Az így kapott szűrleteket hígítottam, majd UV-látható spektrofotométerrel vizsgáltam.

7.4.2 A pH-függés vizsgálata

Az adszorbensből bemért mennyiség szintén 0,1 g volt a nehézfém sókkal végzett tesztek során. A nehézfémionok törzsoldataiból 9 db 50 ml-es hígított oldatot készítettem. A hígított oldatok pH-ját 1 mol/dm³-es HCl és NaOH oldatokkal állítottam be pH=1-10 tartományban. A folyamat során a sav, illetve lúg adagolásához műanyag Pasteur pipettákat, a kémhatás beállításához pH mérőt használtam. A megfelelő pH-ra beállított oldatokat az adszorbenst tartalmazó Erlenmeyer lombikokhoz adtam, a mintákat rázógépre tettem. A rázatást már az előző, időfüggésre végzett kísérletekben meghatározott optimális rázatási idővel végeztem, mely 1 óra volt. Az idő leteltével szűrtem az elegyet, majd a szűrlet összetételét ICP-vel vizsgáltam 10-szeres hígítást követően.

A festékoldat pH-függését vizsgálva 9 db Erlenmeyer lombikba, 0,05 g-ot mértem be az adszorbensből. A metilénkék törzsoldatból hígítással 0,01 mmol/l koncentrációjú oldatokat készítettem 9 db 50ml-es lombikba. Ezeket pH=2-12 közötti értékekre állítottam be 0,1 mol/dm³-es HCl és NaOH oldatokkal. A beállított pH-jú oldatokat az adszorbenst tartalmazó Erlenmeyer lombikokba öntöttem, majd az előző kísérletben meghatározott optimális rázatási időre, 1 órára tettem fel őket a rázógépre. Az idő leteltével fecskendőszűrővel szűrtem az oldatokat és hígítást követően UV-látható spektrofotométerrel vizsgáltam a mintákat.

7.4.3 Koncentrációfüggés vizsgálata

A koncentrációfüggés alkalmával már optimalizált rázatási idővel és pH-val dolgoztam. A törzsoldatokból hígítási sorozatot készítettem 50 ml-es lombikokba. Így az elméleti koncentrációk rendre 0,2; 0,4; 0,8; 1,2; 2; 2,4; 2,8; 3,2; 4 mmol/l lettek. A pH-t 0,1 mol/dm³ -es HCl és NaOH oldatokkal állítottam be pH=4 értékre mind a 9 lombik esetén. A lombikok tartalmát az Erlenmeyer lombikokhoz öntöttem, a mintákat rázógépre tettem és 1 órán át rázattam. Az idő elteltével az oldatokat levettem a rázógépről, vákuumszűrővel szűrtem és 10-szeres hígítást követően ICP-vel vizsgáltam.

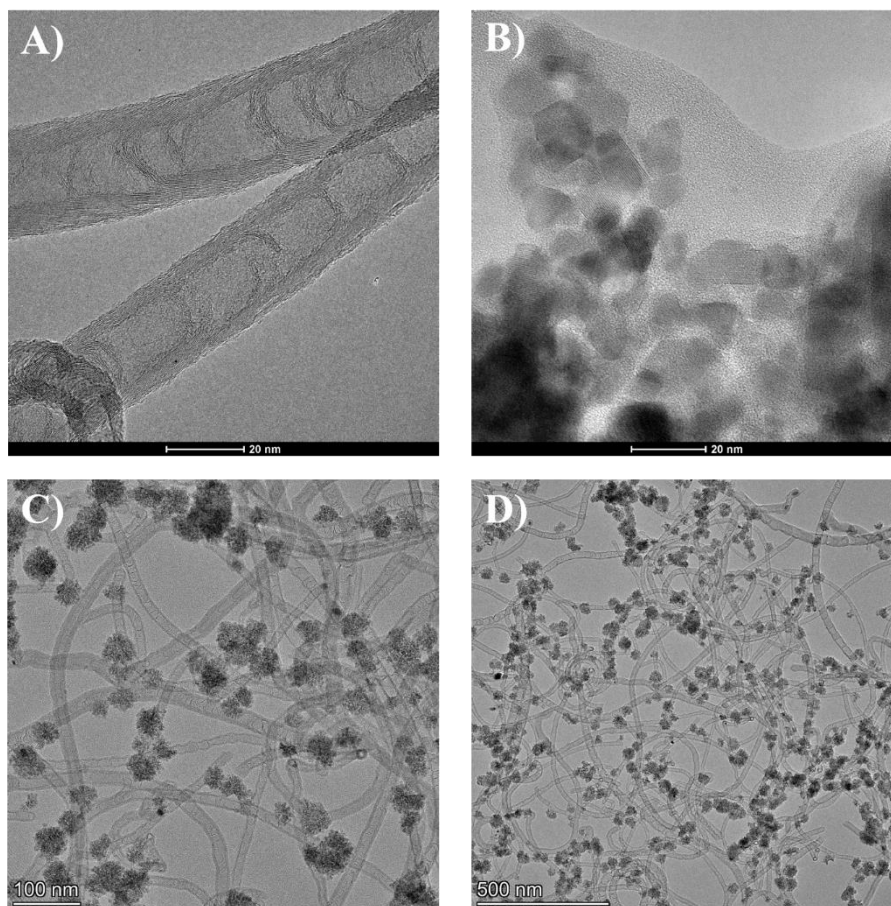
A metilénkék koncentráció függés során a törzsoldatból 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 8 ml-t mértem be az 50 ml-es lombikokba. Így a koncentrációk 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1; 0,12; és 0,16 mmol/l lettek. A pH-t 0,1 mol/dm³-es NaOH és HCl oldatokkal állítottam be az optimális

pH=8 értékre. Majd az oldatokat az adszorbenst tartalmazó Erlenmeyer lombikokba töltöttem és 1 órán át rázattam. Rázás után fecskendőszűrővel szűrtem és hígítást követően az oldatokat UV látható spektrofotométerrel vizsgáltam.

7. Eredmények és kiértékelésük

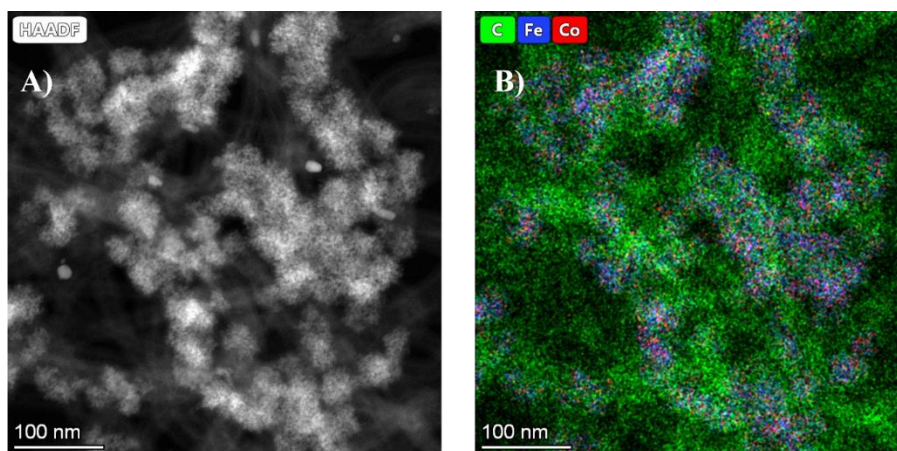
8.1 Adsorbensek karakterizálása

Elektronmikroszkóp segítségével történtek készületek felvételek (7. ábra) a bambusz szerkezetű szén nanocsövekről, a kobalt-ferrit nanorészecskékről, valamint ezek kombinációjával létrehozott kompozitról ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$). A 7/A ábrán jól kivehető a nitrogén dópolásnak köszönhető szakaszokra osztott, többfalú, szálas, bambusz szerkezetű, szén nanocsövekre jellemző felépítés. Az 7/B ábrán a kobalt-ferrit mágneses nanorészecskék láthatók, melyek 10-18 nm-es átmérővel rendelkeznek. Az 7/C-D felvételeken a szén nanocsöveken létrejött kobalt-ferrit aggregátumok láthatók, melyek több nanorészecskéből alkotnak gömbszerű ~20-60 nm-es csoportosulásokat.



7. ábra Az adsorbensek elektronmikroszkópos felvételei: A) bambusz szerkezetű szén nanocső (BCNT), B) kobalt-ferrit (CoFe_2O_4), C) szén nanocső hordozós mágneses nanorészecskék ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$)

A kompozit mintákról sötét látóterű (HAADF) detektor segítségével is készült felvétel, amelyen látható, hogy a szén nanocsöveken található aggregátumok egyszerre tartalmaznak vasat és kobaltot is (8. ábra)



8. ábra Szén nanocső hordozós mágneses nanorészecskék ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$)

8.2 Adszorpció eredmények

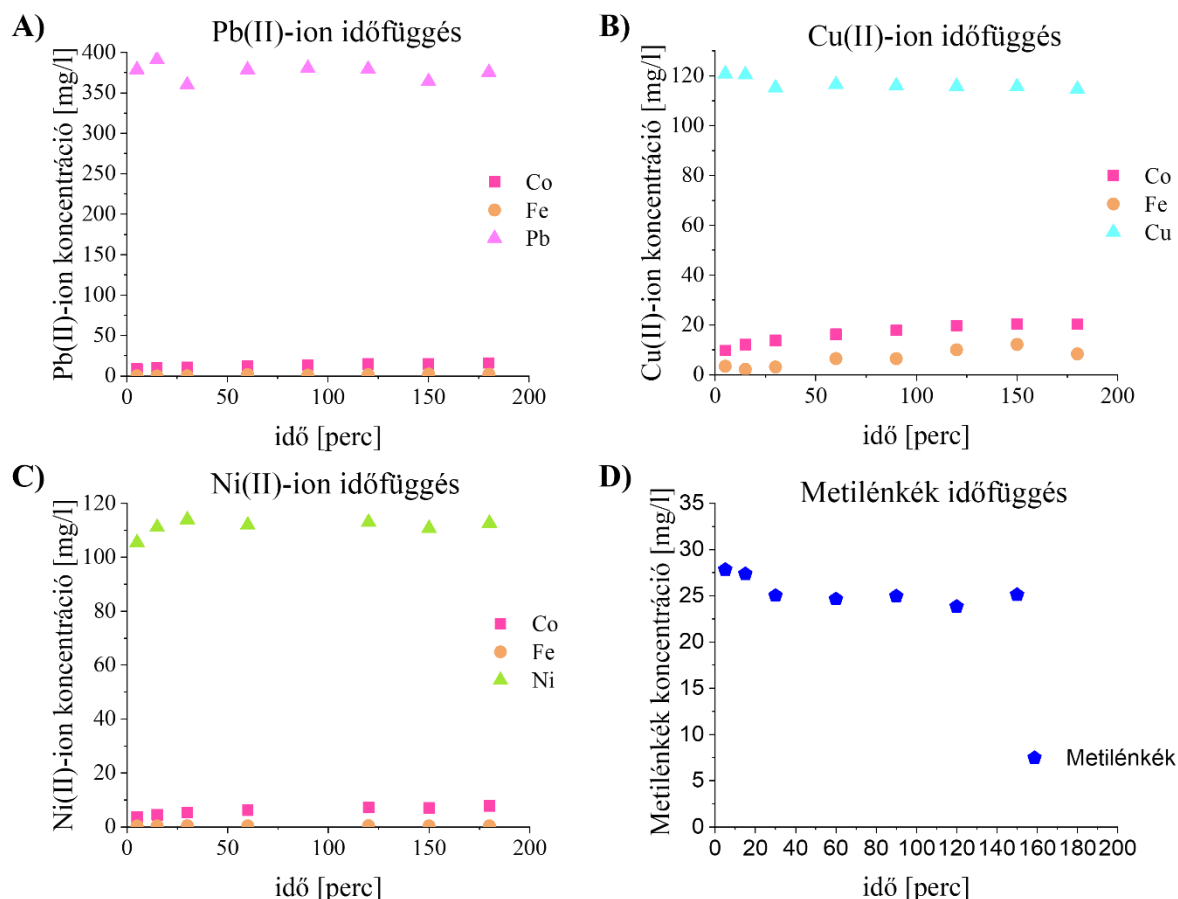
8.2.1 A $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$ adszorbenssel végzett kísérletek eredményei

8.2.1.1 Az időfüggési vizsgálatok eredményei

Első kísérletként különböző fémionok és metilénkék kötődését vizsgáltam az idő függvényében a $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$ adszorbensen. Az ICP segítségével azt is nyomon tudtam követni, hogy az adszorbenst alkotó Co, illetve Fe leoldódik-e a felületről, illetve, ha igen milyen mértékben történik ez az adszorpció idő előrehaladtával. A kapott eredményeket az 9. ábrán foglaltam össze.

Pb(II)-ionok esetén látható, hogy nem tapasztaltam jelentős időfüggést (9/A ábra), vagyis nem változott számottevően a megkötött ólomionok mennyisége a vizsgált koncentrációtartományban. A 9/B ábrán a Cu(II) ionok időfüggése látható, melynél azt tapasztaltam, hogy az oldatok réziontartalma 30 percet követően nem változott. A Ni(II)-ionok időfüggése során (9/C ábra) a vártakkal ellentétes eredményeket kaptam, vagyis 5 percnél volt a legkisebb a nikkellionok koncentrációja, és 30 percet követően állt be az egyensúly. (Ezen kísérletet tervezem megismételni.) A metilénkék adszorpció esetében közel 60 percig csökkent az oldatok festéktartalma és ezt követően szintén stagnálást tapasztaltam.

Az oldatok kobalt- és vastartalmát tekintve látható, hogy kis mértékben ugyan, de nőtt az idő előrehaladtával, így az összes időfüggési kísérletet összevetve 60 perces optimális rázatási időt állapítottam meg és alkalmaztam a további kísérletek során.



9. ábra Az adszorpció időfüggésének vizsgálata $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$ adszorbensen:
A) Pb(II)-ion, B) Cu(II)-ion, C) Ni(II)-ion, D) metilénkék

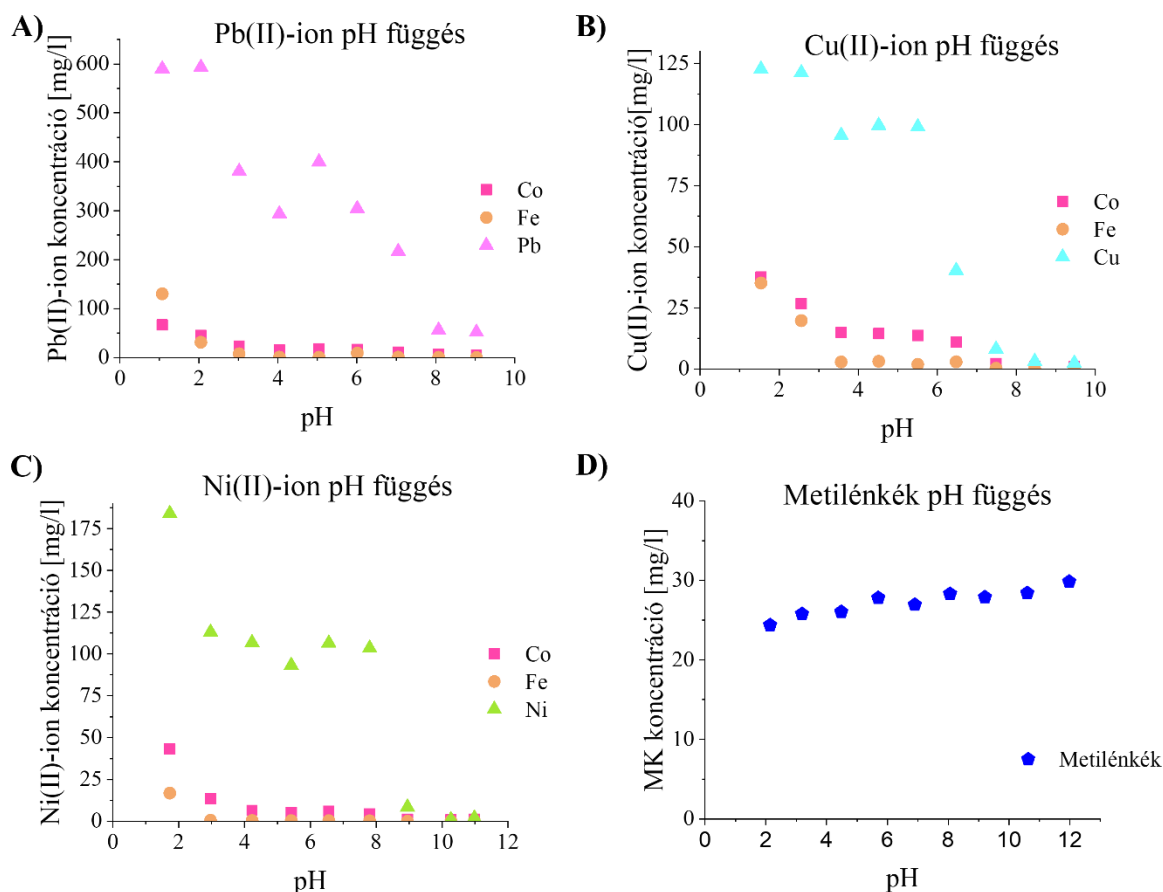
8.2.1.2 A pH-függés vizsgálatok eredményei

Végeztem pH-függési kísérleteket is a mágneses adszorbenssel (10. ábra). Általánosságban azt tapasztaltam, hogy a kémhatás növekedésével nőtt az adszorbeált ionok mennyisége, vagyis csökkent az oldatok fémtartalma. Mindegyik kísérlet során megfigyelhető volt csapadékképződés egy bizonyos pH felett. A csapadékképződés során hidroxiciapadékok keletkeznek, azonban a csapadék kicsapódása miatt már nem tudunk ilyenkor ionok adszorpciójáról beszélni. Mivel az ICP mérések előtt szükséges volt leszűrni az oldatokat, így abból valójában nem csak az adszorbent, de a csapadékot is kiszűrtem, tehát a mért koncentráció értékek nem reális eredményt mutatnak.

A Pb(II)-ionok pH-függési kísérlet végzése során azt tapasztaltam, hogy $\text{pH}=5,8$ felett indult meg a csapadékképződés. Ebből adódóan, a $\text{pH}=5,8$ felett a meredeken növekvő tendencia nem

az adszorbens növekvő kapacitását mutatja, hanem a szűrés eredménye. Az is megfigyelhető, hogy alacsonyabb pH-n már számottevő mennyiségű Fe illetve Co mérhető az oldatokban. A Cu(II)-ionokra végzett pH függési kísérlet során (10/B ábra) szintén tapasztalható volt csapadékképződés. A pH függésben itt is csökkenő tendenciát figyelhetünk meg, pH=6,5 felett pedig már kivált a csapadék az oldatból. A Ni(II)-ion esetében (10/C ábra) láthatjuk, hogy szintén volt csapadékképződés, azonban a pH=3-8 tartományon jelentős változás nem tapasztalható, a csapadékképződés e feletti pH=8,1 értéknél kezdődött. Az elvégzett kísérletek alapján mindhárom nehézfémion esetében pH=4 értéket választottam az optimális értéknek és a további kísérleteket ezen a pH értéken végeztem el.

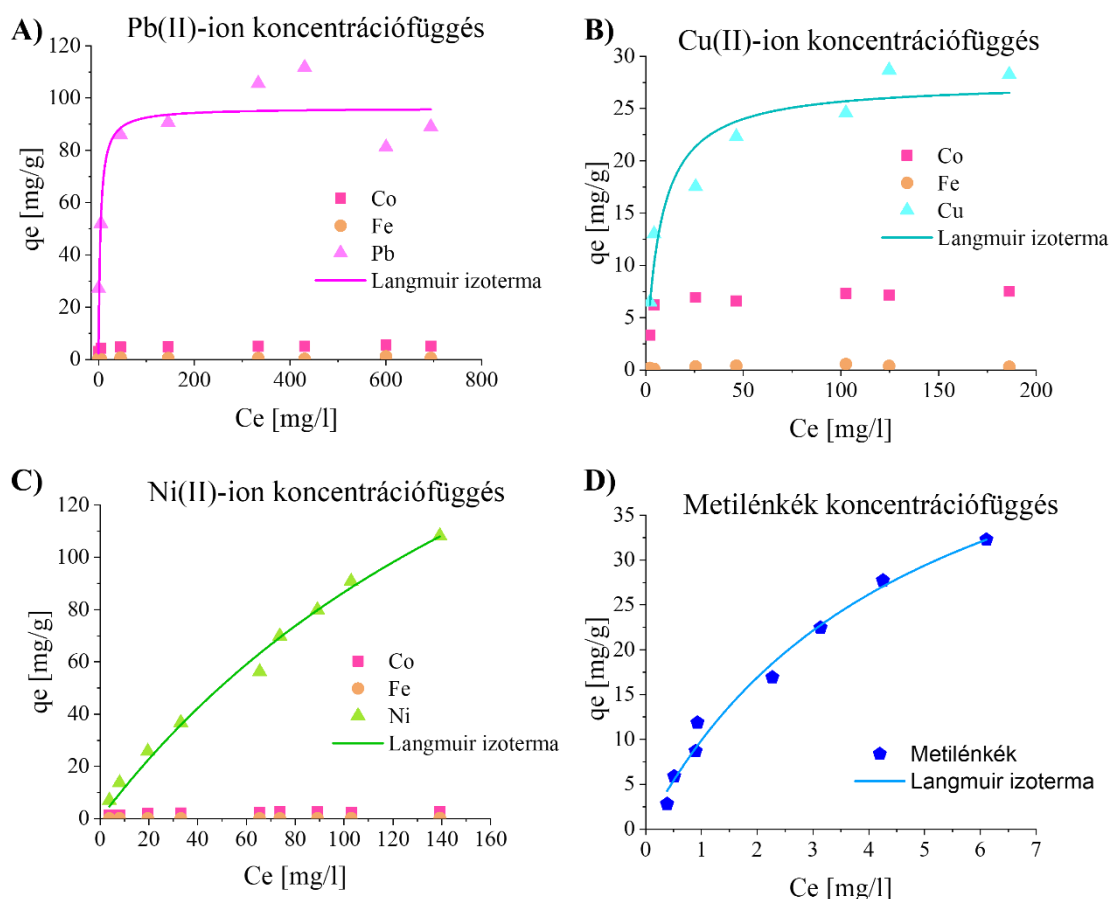
A festékszorpciónál (10/D ábra) éppen fordított tendenciát tapasztaltam, vagyis a pH növekedésével, csökkent a megkötött metilénkék mennyisége. Az is elmondható azonban, hogy viszonylag kismértékű csökkenésről beszélhetünk, hiszen a két szélső pH érték között mindössze 5 mg/l koncentrációkülönbség volt mérhető. A legnagyobb mértékű megkötést pH=2 esetén tapasztaltam, azonban mint az a fémionokkal végzett kísérletekből is látható volt, az alacsony pH nem kedvez az adszorbensnek. Mindezen szempontokat figyelembe véve, valamint azt, hogy az elkészített metilénkék oldatok pH-ja a pH beállítást megelőzően pH=8 közeli értéken voltak, a 8-as pH-n végeztem el a további kísérleteket.



10. ábra Az adszorpció pH-függésének vizsgálata $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$ adszorbensen:
A) Pb(II)-ion, B) Cu(II)-ion, C) Ni(II)-ion, D) metilénkék

8.2.1.3 A koncentrációfüggési vizsgálatok eredményei

Az $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$ adszorbenssel koncentrációfüggési méréseket is végeztem (11. ábra). A kapott eredményekre Langmuir izotermát illesztettem a 2.1 fejezet egyenlete alapján, ORIGIN 2018 Graphing & Analysis programmal mely segítségével megállapítottam a maximális adszorpciós kapacitásokat mind a három fémionra, valamint metilénkékre nézve (4. táblázat). A legnagyobb kapacitást nikkellionokra nézve kaptam, míg a legkevesbé a rézionok kötődnek meg az adszorbensen. Az ólomionok és rézionok esetében sikerült olyan koncentrációtartományban elvégezni a vizsgálatokat, hogy elérjem a tendenciában az úgynevezett „platót”, vagyis amikor már hiába emeljük tovább az oldatban a fémionok koncentrációját, az adszorbens nem képes további ionok megkötésére. A nikkellion és a metilénkék esetében azonban még monoton növekvő trend látható az utolsó pontok esetén is. Ezért szeretném a továbbiakban töményebb oldatokkal is elvégezni újra a kísérleteket, és összevetni az izotermákat.



11. ábra Az adszorpció koncentrációfüggésének vizsgálata $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$ adszorbensen:
A) Pb(II)-ion, B) Cu(II)-ion, C) Ni(II)-ion, D) metilénkék

4. táblázat Az egyes adszorptívumok maximális adszorpciós kapacitása

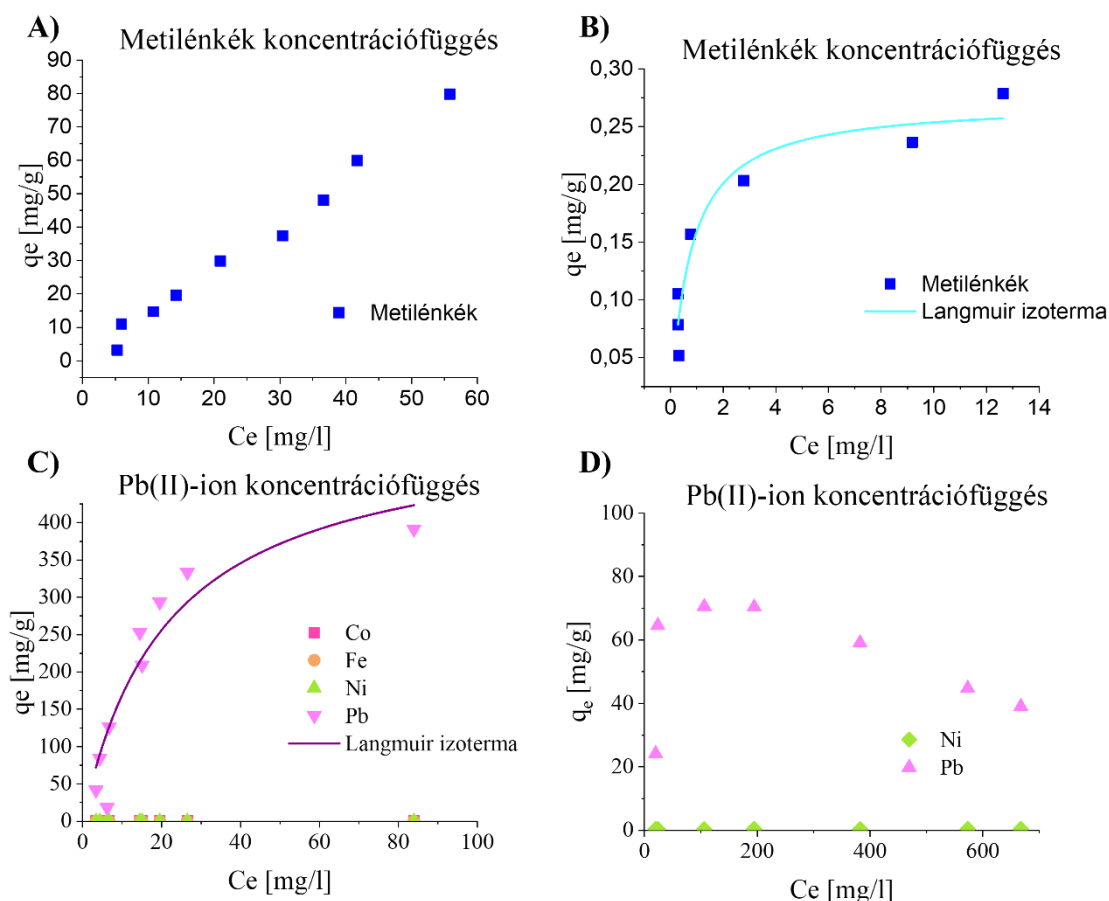
Adszorbívum	Maximális adszorpciós kapacitás q_m [mg/g]	R^2
Pb(II)	$96,19 \pm 6,49$	0,7676
Cu(II)	$27,56 \pm 1,76$	0,8925
Ni(II)	$289,27 \pm 54,53$	0,9911
Metilénkék	$57,85 \pm 7,22$	0,9850

8.2.2 A CoFe_2O_4 és BCNT adszorbensekkel végzett kísérletek eredményei

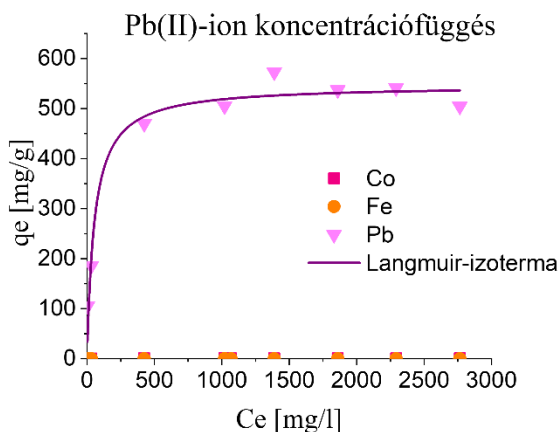
A kísérleteim során nem csak a kompozitot, hanem az összehasonlítás érdekében külön-külön a kobalt-ferrit és a szén nanocsövek megkötő képességét is vizsgáltam (12. ábra). Minden esetben a korábbiakban megállapított optimális értékekkel végeztem a tesztek, az adszorbensekből 0,05 g-ot mértem be. A 12/A ábrán nagymértékű koncentráció növekedést láthatunk, azonban az adatokra Langmuir izoterma illesztése nem sikerült. A BCNT-vel végzett

metilénkék adszorpció eredményeire az izoterma illesztés sikeres volt, az adszorbens maximális kapacitásának értéke 0,3 mg/g-nak adódott. Az ólomion megkötésre tesztelt kobalt-ferritnél a kísérlet kivitelezésénél leírt koncentrációval a várt „platót” nem sikerült elérni, az izoterma-illesztés szórása is meglehetősen nagy volt (q_m értéke 531 ± 91 mg/g) (12/C ábra). A kísérletet ezért megismételtem nagyobb (triplázott) ólomion koncentrációval is, a pontosítás érdekében (13. ábra). A triplázott koncentrációval végzett kísérletben már sikerült elérni a platót, adszorpciós kapacitás eredményeképp 547 ± 19 mg/g értéket kaptam.

Eddig az összes kapott izoterma jellege kedvező vagy erősen kedvező adszorpciós folyamatra utalt, azonban, a kobalt-ferrit ólomionok megkötése esetén lineáris, a BCNT ólomion megkötése esetén pedig egy érdekesebb, koncentráció emelés hatására csökkenő adszorpciós kapacitású görbét eredményezett.



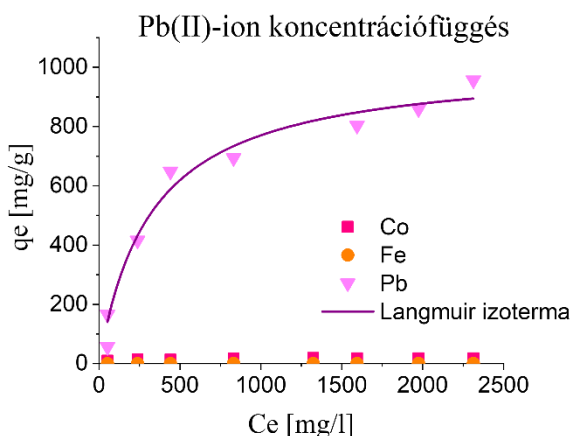
12. ábra Az adszorpció koncentrációfüggésének vizsgálata CoFe_2O_4 és BCNT adszorbensen
A) metilénkék adszorpció kobalt-ferriten B) metilénkék adszorpció BCNT-n
C) Pb(II)-ion adszorpció kobalt-ferriten D) Pb(II)-ion adszorpció BCNT-n



13. ábra A Pb(II)-ion adszorpció koncentrációfüggésének vizsgálata CoFe_2O_4 adszorbensen triplázott koncentrációkkal

8.2.3 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ adszorbenssel végzett kísérletek eredményei

Munkám során az aminfunkcionalizálás hatását is vizsgáltam. A kísérleteket ebben az esetben is a korábban megállapított optimális értékekkel végeztem el. Az aminfunkcionalizált adszorbensből 0,05g-ot mértem be, majd 4-es pH-n, 1 óra rázatási idővel, a már CoFe_2O_4 esetében alkalmazott, magasabb (triplázott) koncentráció értékeken teszteltem az adszorbens ólomion megkötő képességét (14. ábra). A Langmuir izoterma illesztését követően megállapítottam, hogy a maximális adszorpciós kapacitás értéke 1019,9 mg/g-nak bizonyult. Annak ellenére, hogy az emelt koncentráció értékekkel dolgoztam csak közelíteni sikerült azt a koncentráció tartományt, ahol a görbe eléri a platót.



14. ábra Az adszorpció koncentrációfüggésének vizsgálata $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2$ adszorbensen

8. Összefoglalás

Szakdolgozatom összefoglalásaként összehasonlítottam az általam mért, illetve a szakirodalomban található adszorpciós eredményeket (5. táblázat). Kutatómunkám során megismerkedtem az adszorpció elméleti hátterével és laboratóriumban elvégezhető vizsgálati lehetőségeivel, nem utolsósorban az ehhez alkalmazható műszerekkel. A kísérleteim alapján az optimális rázatási időnek 1 órát, optimális pH-nak pedig a nehézfémionok esetében pH=4, a metilénkék esetében pH=8 értékeket állapítottam meg. A koncentrációfüggési tesztek már ezekkel a paraméterekkel végeztem el. A kapott adatokra Langmuir izotermát illesztve meg tudtam állapítani az egyes adszorbensek maximális adszorpciós kapacitását. Az általam tesztelt kompozit adszorbens ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-NH}_2/\text{BCNT}$) adszorpciós kapacitása az ólomionokra nézve az irodalmi értékekkel összehasonlítva a középmezőnyben foglal helyet. Ugyanezen adszorbensen vizsgált Cu(II)-ion adszorpció során az adszorbensem kapacitása, ugyan csak kicsivel, de jobbnak bizonyult a feldolgozott publikációkban tapasztalt értékeknél. A Ni(II)-ion adszorpciójának vizsgálata során kapott q_m értékről elmondható, hogy szintén a középmezőnyt erősíti. A festékadszorpció során a kompozit kapacitása jóval alul maradt, bár fellelhető volt az irodalomban az általam kapott maximális adszorpciós kapacitástól kisebb érték is. Vizsgáltam külön-külön is a kompozit alkotóit. A kobalt-ferittal végzett Pb(II)-ion adszorpció során kimagasló q_m értéket kaptam, az irodalmi adatokkal szemben. Ugyanez már a BCNT-vel elvégzett metilénkék adszorpcióról nem mondható el. Az 5. táblázat alapján látható, hogy bőven alul maradt az én maximális adszorpciós kapacitás értékem az irodalmi BCNT értékéhez képest. Ugyan ez az eredmény mondható el, ha az irodalomban fellelhető egyéb szén alapú adszorbenshez hasonlítjuk az általam használt BCNT képességét. A kobalt-ferittal végzett metilénkék adszorpciós eredményekre, valamint a BCNT-vel végzett Pb(II)-ion adszorpciós kísérlet eredményeire sem sikerült Langmuir izotermát illeszteni, ez által nem kaptam maximális adszorpciós kapacitás értéket.

5. táblázat Az általam mért adszorpciós kapacitások és az irodalmi értékek összehasonlítása

Adsorbens	Adsorbttívum	Max adszorpciós kapacitás q_m mg/g	Hivatkozás
CoFe ₂ O ₄ -NH ₂ /BCNT	metilénkék	57,9	saját mérés
CoFe ₂ O ₄ -NH ₂ /BCNT	Pb(II)-ion	96,2	saját mérés
CoFe ₂ O ₄ -NH ₂ /BCNT	Cu(II)-ion	27,6	saját mérés
CoFe ₂ O ₄ -NH ₂ /BCNT	Ni(II)-ion	289,3	saját mérés
CoFe ₂ O ₄	Pb(II)-ion	547	saját mérés
BCNT	metilénkék	0,3	saját mérés
CoFe ₂ O ₄ -NH ₂	Pb(II)-ion	1019,9	saját mérés
Bambusz alapú aktív szén	metilénkék	454,2	[11]
Grafén	metilénkék	153,9	[12]
CNT	metilénkék	46,2	[15]
CFN	Pb(II)-ion	275,0	[5]
CTN	Pb(II)-ion	17,5	[13]
ASAC	Pb(II)-ion	22,9	[7]
ASAC	Cu(II)-ion	24,2	[7]
G-SBA-15-NN-E	Cu(II)-ion	52,74	[20]
G-SBA-15-N-E	Cu(II)-ion	22,24	[20]
ASAC	Ni(II)-ion	27,2	[7]
AC	Ni(II)-ion	400,0	[14]

Irodalomjegyzék

1. Examples of Adsorption in Daily Life (with Adsorption Definition) - Biology Reader Available online: <https://biologyreader.com/examples-of-adsorption-in-daily-life.html> (accessed on 29 August 2023).
2. Bárány, S.; Baumli, P.; Emmer, J.; Hutkainé Göndör, Z.; Némethné Sóvágó, J.; Báder Attila *Fizikai Kémia Műszakiaknak*; 2011;
3. Krisztina, L. *Felületek Fizikai Kémiája*; ISBN 9789632794716.
4. Ismail, M.; Bustam, M.A.; Kari, N.E.F.; Yeong, Y.F. Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) of Carbon Dioxide and Methane Adsorption Using Magnesium Gallate Metal-Organic Framework (Mg-Gallate). *Molecules* **2023**, Vol. 28, Page 3016 **2023**, 28, 3016, doi:10.3390/MOLECULES28073016.
5. Jayalakshmi, R.; Jeyanthi, J.; Sidhaarth, K.R.A. Versatile Application of Cobalt Ferrite Nanoparticles for the Removal of Heavy Metals and Dyes from Aqueous Solution. *Environ Nanotechnol Monit Manag* **2022**, 17, 100659, doi:10.1016/j.enmm.2022.100659.
6. What Is Adsorption in Waste Water - Netsol Water Available online: <https://www.netsolwater.com/treatment-of-waste-water-by-adsorption.php?blog=1498> (accessed on 29 August 2023).
7. Kobya, M.; Demirbas, E.; Senturk, E.; Ince, M. Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Apricot Stone. *Bioresour Technol* **2005**, 96, 1518–1521, doi:10.1016/J.BIORTECH.2004.12.005.
8. Ahmed, W.; Elhissi, A.; Dhanak, V.; Subramani, K. Carbon Nanotubes: Applications in Cancer Therapy and Drug Delivery Research. *Emerging Nanotechnologies in Dentistry* **2017**, 371–389, doi:10.1016/B978-0-12-812291-4.00018-2.
9. Graphene and Carbon Nanotubes as (A) Single Wall Carbon Nanotube... | Download Scientific Diagram Available online: https://www.researchgate.net/figure/Graphene-and-carbon-nanotubes-as-A-single-wall-carbon-nanotube-SWCNT-and-B_fig1_263740854 (accessed on 7 November 2023).

10. MT 2003/9 7 Available online: <http://www.matud.iif.hu/03sze/008.html> (accessed on 7 November 2023).
11. Hameed, B.H.; Din, A.T.M.; Ahmad, A.L. Adsorption of Methylene Blue onto Bamboo-Based Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies. *J Hazard Mater* **2007**, *141*, 819–825, doi:10.1016/J.JHAZMAT.2006.07.049.
12. Liu, T.; Li, Y.; Du, Q.; Sun, J.; Jiao, Y.; Yang, G.; Wang, Z.; Xia, Y.; Zhang, W.; Wang, K.; et al. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Graphene. *Colloids Surf B Biointerfaces* **2012**, *90*, 197–203, doi:10.1016/J.COLSURFB.2011.10.019.
13. Li, Y.H.; Wang, S.; Wei, J.; Zhang, X.; Xu, C.; Luan, Z.; Wu, D.; Wei, B. Lead Adsorption on Carbon Nanotubes. *Chem Phys Lett* **2002**, *357*, 263–266, doi:10.1016/S0009-2614(02)00502-X.
14. Karnib, M.; Kabbani, A.; Holail, H.; Olama, Z. Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. *Energy Procedia* **2014**, *50*, 113–120, doi:10.1016/J.EGYPRO.2014.06.014.
15. Yao, Y.; Xu, F.; Chen, M.; Xu, Z.; Zhu, Z. Adsorption Behavior of Methylene Blue on Carbon Nanotubes. *Bioresour Technol* **2010**, *101*, 3040–3046, doi:10.1016/J.BIORTECH.2009.12.042.
16. Péter, Dr.S. *Szennyvíztisztítási Technológiák I.*; Szent István Egyetem, 2011;
17. Mehta, D.; Mazumdar, S.; Singh, S.K. Magnetic Adsorbents for the Treatment of Water/Wastewater-A Review. *Journal of Water Process Engineering* **2015**, *7*, 244–265.
18. Mishra, S.; Sahoo, S.S.; Debnath, A.K.; Muthe, K.P.; Das, N.; Parhi, P. Cobalt Ferrite Nanoparticles Prepared by Microwave Hydrothermal Synthesis and Adsorption Efficiency for Organic Dyes: Isotherms, Thermodynamics and Kinetic Studies. *Advanced Powder Technology* **2020**, *31*, 4552–4562, doi:10.1016/J.APT.2020.10.001.
19. Viltužnik, B.; Košak, A.; Yuriy, •; Zub, L. Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Systems Using Thiol-Functionalized Cobalt-Ferrite Magnetic Nanoparticles., doi:10.1007/s10971-013-3072-z.

20. Aguado, J.; Arsuaga, J.M.; Arencibia, A.; Lindo, M.; Gascón, V. Aqueous Heavy Metals Removal by Adsorption on Amine-Functionalized Mesoporous Silica. *J Hazard Mater* **2009**, *163*, 213–221, doi:10.1016/J.JHAZMAT.2008.06.080.
21. Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials | Request PDF Available online: https://www.researchgate.net/publication/231636973_Functionalization_of_SBA-15_with_APTES_and_Characterization_of_Functionalized_Materials (accessed on 13 September 2024).
22. Yokoi, T.; Yoshitake, H.; Yamada, T.; Kubota, Y.; Tatsumi, T. Amino-Functionalized Mesoporous Silica Synthesized by an Anionic Surfactant Templating Route. *J Mater Chem* **2006**, *16*, 1125–1135, doi:10.1039/B516863E.
23. Bois, L.; Bonhommé, A.; Ribes, A.; Pais, B.; Raffin, G.; Tessier, F. Functionalized Silica for Heavy Metal Ions Adsorption. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **2003**, *221*, 221–230, doi:10.1016/S0927-7757(03)00138-9.
24. Xie, Y.; Huang, Q.; Liu, M.; Wang, K.; Wan, Q.; Deng, F.; Lu, L.; Zhang, X.; Wei, Y. Mussel Inspired Functionalization of Carbon Nanotubes for Heavy Metal Ion Removal. *RSC Adv* **2015**, *5*, 68430–68438, doi:10.1039/C5RA08908E.
25. Transzmissziós Elektronmikroszkóp – Wikipédia Available online: https://hu.wikipedia.org/wiki/Transzmisszi%C3%B3s_elektronmikroszk%C3%B3p (accessed on 1 November 2023).
26. Transzmissziós Elektronmikroszkópia.
27. 6.1. Induktív Csatolású Plazma Atomemissziós Spektrometria (ICP-AES) Available online: <http://www2.sci.u-szeged.hu/inorg/MOMA/ch06s01.html> (accessed on 29 August 2023).
28. Induktív Csatolású Plazma Atomemissziós Spektrometria – Wikipédia Available online: https://hu.wikipedia.org/wiki/Indukt%C3%ADv_csatol%C3%A1s%C3%BA_plazma_atomemisszi%C3%B3s_spektrometria (accessed on 29 August 2023).
29. UV-Látható Abszorpciós Spektrometria.

30. Mi Az a Spektrométer? UV, VIS És IR Spektrométer Magyarázata Available online: <https://wavelength-oe.com/hu/blog/what-is-a-spectrometer/> (accessed on 29 August 2023).
31. Spektrofotometria – Wikipédia Available online: <https://hu.wikipedia.org/wiki/Spektrofotometria> (accessed on 29 August 2023).