

ADSORPCIÓ HÍG VIZES OLDATBÓL

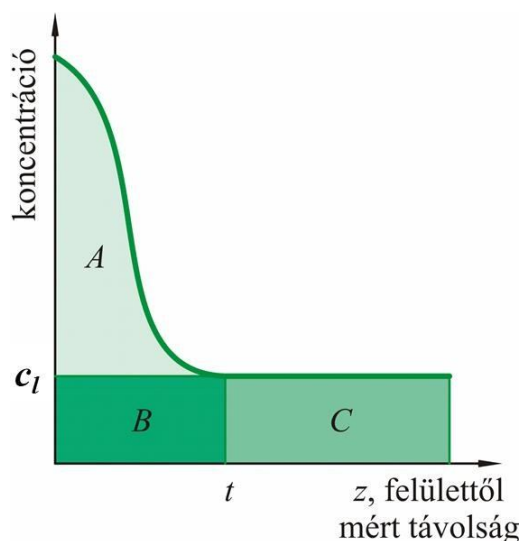
1. Az adszorpció jelensége

Azokban a rendszerekben, amelyekben egyidejűleg több fázis van jelen, a fázisok érintkezési határán véges vastagságú átmeneti réteg alakul ki, mert a fázishatáron lévő molekulák környezete eltér a fázis belsejében lévő molekulák környezetétől. A kialakuló határréteg vastagsága az érintkező fázisok kölcsönös tulajdonságaitól függ. Minimálisan egy molekula átmérőjének megfelelő vastagságú, maximálisan 10–100 nm lehet. A határréteg típusát a két érintkező fázis betű-szimbólumaival jelöljük. Gáz vagy gőz (G), folyadék (L) és szilárd (S) fázisokból tehát L/G, L/L, S/G, S/L, S/S típusú határfelületek alakulhatnak ki. A gyakorlaton S/L határfelülettel foglalkozunk.

2. Az adszorpció mennyiségi leírása

Ha a szilárd felületet többkomponensű folyadékfázissal hozzuk kölcsönhatásba, az egyes komponensekkel kialakuló kölcsönhatások eltérnek egymástól. Ez az erősebb kölcsönhatást mutató komponens(ek) felületi feldúsulását eredményezi. A határfelületi réteg összetételét a folyadékfázison belüli kölcsönhatások és a folyadékfázis komponenseinek a határfelülettel kialakított kölcsönhatásai határozzák meg. Ennek megfelelően az ionos (elektrosztatikus kölcsönhatások) és nemionos (másodlagos kölcsönhatások: H-híd, van der Waals, hidrofób kölcsönhatások) rendszerek tárgyalásmódja alapvetően eltér egymástól. A következőkben nemionos folyadékfázisok és gyenge elektrolitok szorpciós tulajdonságait vizsgáljuk. A leírásokat kétkomponensű folyadékokra szűkítjük.

Vizsgáljuk az S/L határfelület viselkedését állandó hőmérsékleten. Az 1. ábra a határfelületen feldúsult oldott anyag koncentrációját mutatja a szilárd felülettől mért z távolság függvényében. Feltételezzük, hogy a folyadékfázis egyik komponense sem lép kémiai reakcióba a szilárd fázissal és nem is oldanak ki semmit belőle. A koncentráció megváltozása így kizárólag a határfelületen kialakuló kölcsönhatás eredménye. Ennek alapján a folyadékfázis komponenseinek koncentrációja a szilárd fázisban ($z < 0$) 0.



1. ábra. Az S/L határfelületen kialakuló koncentráció profil; t az adszorbeált réteg vastagsága. Az $(A+B)$ terület a jobban adszorbeálódó komponensnek a határfelületi rétegben lévő összes mennyisége, az A terület az adszorpció miatt kialakuló többlet, C és c_l a preferáltan adszorbeálódó komponens mennyisége ill. koncentrációja a szabad folyadékfázisban

Az **A**-val jelzett részterület mutatja a tényleges dúsulást a felületen, hiszen az S/L érintkezési felületig kiterjesztett c_l koncentrációjú **B** részterület a szabad folyadékfázishoz képest nem jelent dúsulást. Vegyük észre, hogy $A+B \approx A$, ha c_l értéke elhanyagolhatóan kicsi, azaz a határfelületben lévő teljes anyagmennyiség gyakorlatilag azonos az adszorpció következtében kialakuló többletmennyiséggel.

Az adszorpció (felületi dúsulás) jelenségének alkalmazása, kihasználása egyet jelent a határréteg térfogati arányának növelésével, ami az adszorbens fajlagos felületének növelését követeli meg. Ez aprítással, ill. lényegesen hatékonyabban, a porozitás növelésével érhető el.

A szilárd felület és a fluid (gáz vagy folyadék) fázis molekulái közötti kölcsönhatás elsődleges vagy másodlagos kötések kialakulásával jár. Ha a szilárd fázis felületi atomjai és a megkötendő fluid molekulák között elektronátadás történik kemisorpcióról beszélünk. A másodlagos kölcsönhatással létrejövő dúsulás a fizisorpció vagy adszorpció.

Az adszorpció spontán folyamat, így ΔG szabadentalpia-változása:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (1)$$

A nagy szabadsági fokú fluid molekulák felületi rendeződése miatt az entrópia csökken, $\Delta S < 0$, tehát a T hőmérséklettel képzett szorzata negatív. Így $\Delta H < 0$ -nak adódik, azaz a szorpció

mindig **exoterm** folyamat. A hő elvezetéséről gondoskodni kell, ellenkező esetben a rendszer felmelegedése rontja a megkötődés hatékonyságát.

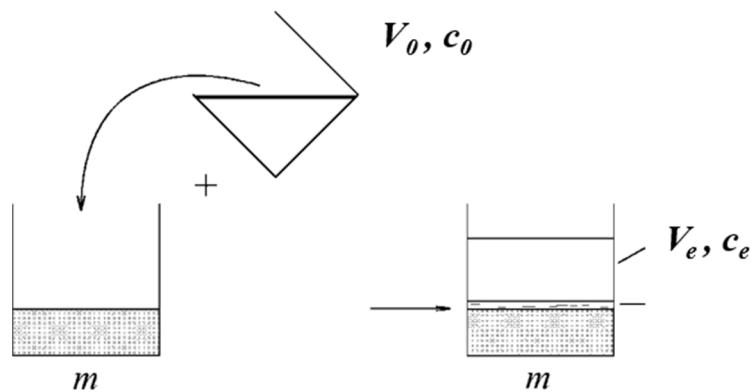
3. Adszorpció híg nem-elektrolitokból (Hígoldat-adszorpció)

A 2. pontban leírt elméleti megfontolások híg oldatokra is alkalmazhatók, amennyiben a kölcsönhatások szigorúan véve másodlagos jellegűek, azaz nem alakul ki kémiai kötés vagy Coulomb-féle (elektrosztatikus) kölcsönhatás. Híg oldatok esetén az 1. ábrán látható B terület elhanyagolhatóan kicsi, ezért $A+B \approx A$.

Az oldatfázisból történő adszorpció során az oldott anyag és az oldószer molekulái versengenek a kötőhelyekért. A folyadékfázisban lévő molekulák az összeöntés pillanatától kezdve elfoglalják a szilárd felület kötőhelyeit (vö. a folyadék felveszi a tárolóedény alakját), azaz valamennyi „kötőhely” foglalt, de nem biztos, hogy az energetikailag legkedvezőbb molekula által. Az adszorpciós egyensúly beállása azt jelenti, hogy a szabad folyadékfázisban és a felületen lévő molekulák kicserélődésével alakul ki az energia- minimumnak megfelelő borítottság. Az egyensúly beállításához szükséges kontaktidőt előzetes kinetikai mérések alapján határozzák meg. Mivel folyadékfázisban a diffúzió viszonylag lassú, a kontaktidőt kevertetéssel, rázatással rövidíthetjük.

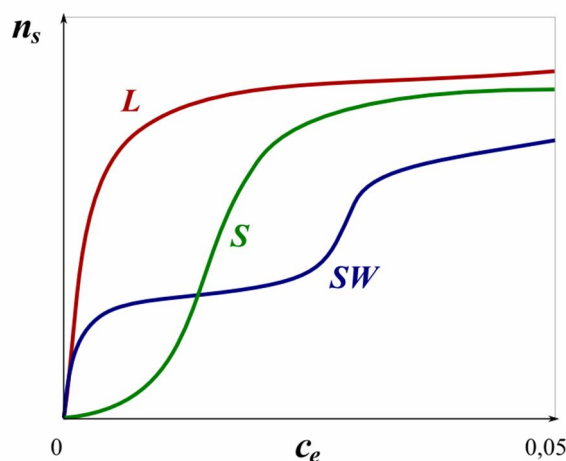
3.1. A hígoldat adszorpciós izotermák

Ha egy m tömegű szilárd anyaghoz V térfogatú, c_0 koncentrációjú oldatot adunk, akkor a koncentráció a c_e egyensúlyi érték eléréséig folyamatosan csökken. Ha a kísérleti körülményekkel kizárjuk a párolgási veszteséget és a folyadékfázis nem old ki semmilyen szennyezőt a szilárd felületből ill. a szilárd fázis nem duzzad, akkor a V térfogat állandó marad és a koncentráció változása egyértelműen az adszorpciónak tulajdonítható (2. ábra). A mérés, amint a kapott görbék neve is mutatja, állandó hőmérsékleten történik.



2. ábra. A hígoldat adszorpciós izotermák mérése. $T = \text{állandó}$

A tipikus izotermaalakokat a 3. ábra mutatja. Az izoterma kezdeti meredeksége a kölcsönhatás erősségére utal. Az L alak erős, az S alak gyenge felületi kölcsönhatás esetén alakul ki. Az SW lépcsős izoterma többréteges adszorpciót jelent, amely pl. felületaktív anyagok adszorpciója esetén alakulhat ki.



3. ábra. A hígoldat adszorpciós izotermák tipikus alakjai. n_s a felületen megkötött anyag móljainak száma, c_e a szilárd fázissal egyensúlyban lévő szabad folyadékfázis egyensúlyi koncentrációja

Az 1 g szilárd anyag által megkötött oldott anyag n_s mennyisége pl. mól/g szilárd anyag egységeiben a

$$n_s = \frac{V_0 c_0}{m} = \frac{V(c_0 - c)}{m} \quad (2)$$

képlettel számítható, amennyiben a szorpció során nincsen térfogatváltozás.

Az izotermák szakaszos felvételénél két gyakorlati eljárás megszokott. Vagy azonos tömegű adszorbenshez adunk azonos térfogatú, de különböző c_0 koncentrációjú oldatokat, vagy azonos c_0 koncentráció mellett a V/m arányt változtatjuk szisztematikusan. A koncentrációkat az oldott molekula kémiai tulajdonságaitól függő módszerrel határozzuk meg. A gondos méréshez elengedhetetlen a tiszta oldószerrel mért ellenőrzés.

Az iparban sokszor van szükség gyorsan, rutinszerűen elvégezhető minősítő eljárásokra, amelyekre a hígoldat-adszorpciós vizsgálatok igen alkalmasak. Ilyen esetekre vezettek be különböző szabványosított méréseket, melyek során a 4. ábrán látható izotermák egyetlen pontján történik adszorpciós mérés. A szabványokban a körülményeket úgy rögzítik, hogy a mérési pont az izotermák telítésben lévő, „vízszintes” szakaszára essen.

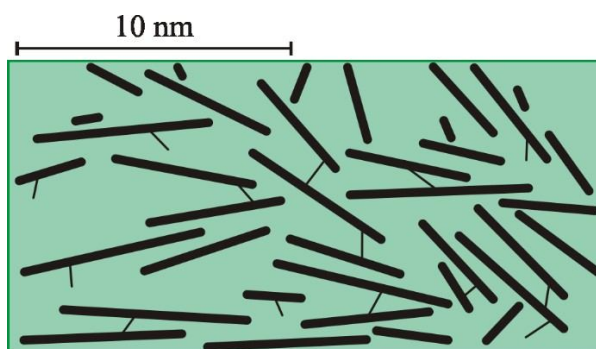
4. Adsorbensek

4.1. Aktív szén

Az aktív szén (activated carbon) a talán legrégebben ismert és napjainkban is legnagyobb mennyiségben felhasznált adszorbens. A faszén ill. az aktív szenek felhasználása a víztisztításban a legrégebbi kémiai technológiák egyike. Egyiptomban már idősámításunk előtt 1550-ben alkalmaztak faszénet orvosi célra. Számos ókori leírás tanúskodik arról, hogy élelmiszerek, így a gabonafélék, mustár, tej, olaj, bor stb. kellemetlen szagát, ízét, színét elszenesített fával javították.

Az aktív szén változatos, kémiai alkotóelemeit tekintve is összetett felépítésű pórusos anyag. Fő alkotórésze a szén (~50-95 %). Jelentősebb mennyiségben fordul még elő benne a H, O, és a hamualkotók (szervetlen sók és fémoxidok). Egységes meghatározott szerkezeti képlettel nem írható le, szerkezete leginkább a grafitéra emlékeztet. Az aktív szén kiindulási anyaga (prekursora) általában magas széntartalmú anyag (például: olaj, kőszén, tőzeg, fa, műanyagok). Az igazán jó minőségű aktív szenet csonthéjas gyümölcsök magjából gyártják (kókuszdió).

A pórusrendszer többé-kevésbé összefüggő szilárd vázból és különböző méretű nyílt és zárt üregekből (pórusokból) áll (4. ábra). Az aktív szenek fajlagos felülete 400-1600 m²/g között változik. Az aktív szén alkalmassága adott feladatra fajlagos felülete mellett a pórusszerkezettől is függ, mert az meghatározhatja a szénrel kölcsönhatásba lépő molekulák méretét. Az aktív szén hatékonyságának tehát a nagy fajlagos felület nem az egyedüli mértéke.



4. ábra Az aktív szén pórusszerkezetét a grafénsíkhöz hasonló lemezek alakítják ki

Az aktív szén aktivitásának „titka” felületi heterogenitásukban rejlik. A heterogenitásnak nemcsak fizikai (pórusszerkezet, geometriai hibahelyek), hanem kémiai okai is vannak, így a már említett hamutartalom, a heteroatomok (pl. O), ill. a szénmátrixban elhelyezkedő szénatomok eltérő kémiai környezete. Ennek köszönhetően szinte minden molekulafajta megtalálja a számára megfelelő kötő- vagy aktív helyet az aktív szén felületén: az aktív szén általános szorbens.

Páratlan pórusszerkezetének és sokoldalúságának köszönhetően az aktív szén napjainkban nemcsak szorpciós elven működő elválasztási folyamatokban (víztisztítás, gáztisztítás) használják széleskörűen, hanem többek között katalizátorként, annak hordozójaként vagy membránként is. Az aktív szénket felhasználási igényeknek megfelelően különböző formában, alakban forgalmazzák (porszén, granulált szén, darabos szén).

https://hu.wikipedia.org/wiki/Akt%C3%ADv_sz%C3%A9n ;

https://en.wikipedia.org/wiki/Activated_carbon

4.2. Molekulaszita

Molekulaszita névvel az adszorbensek új, különleges sajátosságokkal rendelkező csoportját jelöljük. A találó elnevezést azon jellegzetes adottságuknak köszönhetik, hogy a szűrőkhöz és szitákhoz hasonlóan részecskék, molekulák, ionok méret és/vagy alak szerinti szétválasztására is felhasználhatjuk őket.



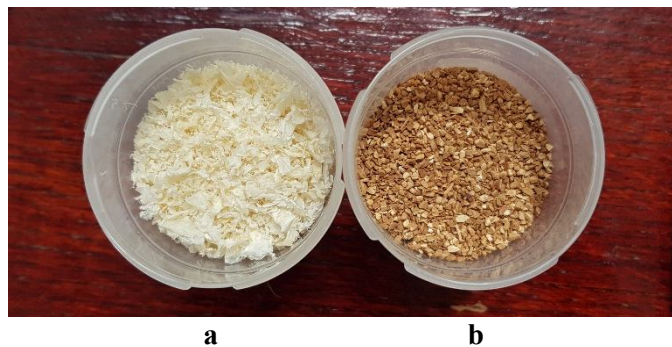
5. ábra Különböző molekulasziták

A molekulasziták hatóanyagát túlnyomórészt mesterséges vagy természetes zeolitok (kristályos alumínium-szilikátok) kristályai képezik, amelyhez a semleges töltés biztosítására különböző kationokat adagolnak. Ezeknél a pórusszerkezetet a kristályszerkezet határozza meg. A molekulaszitákat az adszorpciós technikában főleg kismolekulás szennyezések: H_2O , H_2S , NH_3 , CO_2 , SO_2 , NO_x eltávolítására alkalmazzák folyadékokból és gázokból.

<https://hu.wikipedia.org/wiki/Zeolitsoport> ; <https://en.wikipedia.org/wiki/Zeolite>

4.3. Biomassza, mint adszorbens

A biomassza biológiai eredetű szervesanyag-tömeg. A szárazföldön és vízben található élő és nemrég elhalt szervezetek (növények, állatok, mikroorganizmusok) testtömege; a biotechnológiai iparok termékei; és a különböző transzformálók (ember, állatok, feldolgozóiparok stb.) összes biológiai eredetű terméke, hulladéka és mellékterméke. A biomassza hasznosítás fő iránya az élelmiszer-termelés, a takarmányozás, az energetikai hasznosítás és az agráripari termékek alapanyaggyártása.



6. ábra Különböző biomassza adszorbensek: a) rákpáncél; b) barackmag héj

A különböző típusú biomasszák önmagukban is használhatók. Kis mértékben kezelt (mosott, szárított, aprított) formában már alkalmasak bizonyos anyagok megkötésére, ilyenek például a rizs héj, a rákpáncél és a csonthéjasok magja (pl. barackmag).

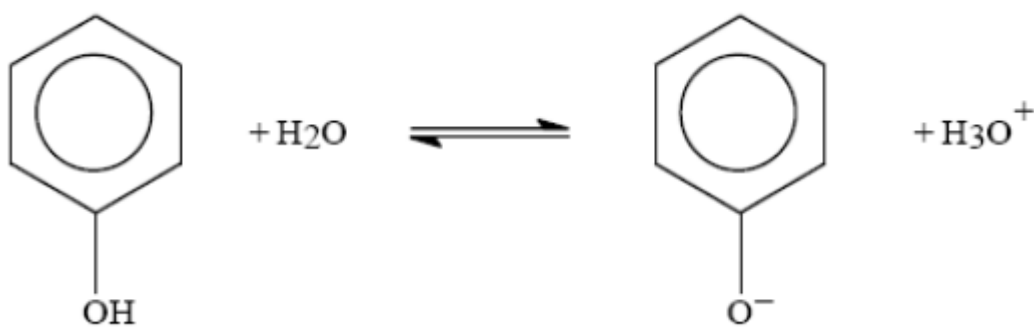
Igen gyakran azonban az aktív szén prekursorai (alapanyagai). A legjobb minőségű, csonthéjasok magjának karbonizálásával készül.

<https://hu.wikipedia.org/wiki/Biomassza> ; <https://en.wikipedia.org/wiki/Biomass>

5. A fenol

A fenolt és származékait széles körben használják peszticidek, gyógyszerek, festékek stb. előállítására. Ezen anyagok előállítása vagy lebomlása során fenolszármazékok juthatnak a környezetbe, így a víz egyik leggyakoribb szennyezőinek számítanak. Már nagyon kis koncentrációban is érzékelhető rendkívül kellemetlen ízük és illatuk. Halogénezott változatuk rákkeltő lehet. A fenolok felhalmozódnak az állatokban és az emberekben, mivel az élő szervezetek nagy része nem képes lebontani. Az ivóvízből való eltávolításuk döntő jelentőségű.

A fenol gyenge sav, disszociációját a 7. ábrán mutatjuk be (pKa 20 ° C-on 9,89). Ha egy sima felületen adszorbeálódik, annak keresztmetszete, azaz egyetlen molekula által elfoglalt terület 0,30–0,42 nm². A fenol egy aromás vegyület, ezért UV-spektroszkópiával könnyen kimutatható.



7. ábra A fenol disszociációja

6. Ultraibolya - látható (UV-Vis) spektroszkópia

Ha egy molekulát elektromágneses sugárzás ér mely energiája megegyezik a molekula alap és gerjesztett állapota közti energiakülönbséggel, akkor a molekula az adott energiájú sugárzást képes elnyelni és ezáltal gerjesztett állapotba kerülni. Ezt a jelenséget abszorpciónak nevezzük. Az UV-Vis spektroszkópia is erre a jelenségre épül. UV-Vis spektroszkópiás megfigyelések során a mintákat folyamatosan változó hullámhosszúságú (λ) elektromágneses sugárzásnak teszik ki az UV ($200 < \lambda < 400$ nm) illetve látható tartományban ($400 < \lambda < 700$ nm) miközben a hullámhossz függvényében vizsgálják az átteresztett sugárzás intenzitását. A legintenzívebb elnyeléshez tartozó hullámhosszt használhatjuk a molekula UV-Vis módszerrel történő „nyomonkövetésére”. A mennyiségi meghatározáshoz az ehhez a maximumhoz tartozó

transzmittancia (T) illetve az abszorbancia (A) használható. A transzmittancia az áteresztett sugárzás (I) illetve a sugárforrás intenzitásának (I_0) aránya.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

Az abszorbancia definíció szerint:

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} \quad (4)$$

Az UV-Vis spektroszkópia nemcsak minőségi azonosításra, de mennyiségi analízisre is használható. A Lambert Beer törvény alapján az abszorbancia egyenesen arányos a koncentrációval:

$$A = \varepsilon * c * l \quad (5)$$

ahol ε a moláris abszorpciós koefficiens [$\text{dm}^3/(\text{mol} * \text{cm})$] anyagi állandó, a c a koncentráció [mol/dm^3], l pedig a sugárzás által a mintában megtett úthossz, vagyis a minta vastagsága [cm].

Az abszorpció koncentráció-függése alapján meghatározható a vizsgált minta összetétele.

A 200 nm feletti hullámhossz tartományban számos szerves és szervetlen minta vizsgálható. Például szerves vegyületek, melyek π kötással (kötésekkel), szabad elektrópárral (-CO, -CN, -NO₂ funkciós csoportok), laza nemkötő elektrópárral (Cl, Br, I, S, Se atom), konjugált kettős kötésekkel rendelkeznek vagy komplexált átmeneti fémionokat tartalmaznak. Az aromás vegyületek meghatározására leggyakrabban alkalmazott módszer. Ezekhez a mérésekhez olyan az oldószer alkalmasak, melyek nem abszorbeálnak az UV-Vis tartományban vagy abszorpciós tulajdonságaik jelentősen eltérnek a vizsgálandó mintáétól. Alkalmas oldószer a telített szénhidrogének (hexán), a víz vagy az etanol.

Az analízis során először ki kell választani a mérésekhez használandó hullámhosszt. Ehhez meghatározzuk először az oldat elnyelésének energia (hullámhossz) függését, a spektrumot. Mennyiségi analízishez előzetesen meg kell határozni egy kalibrációs görbét, vagyis a kiválasztott hullámhosszon az abszorbancia koncentráció függését ismert koncentrációjú oldatokkal.

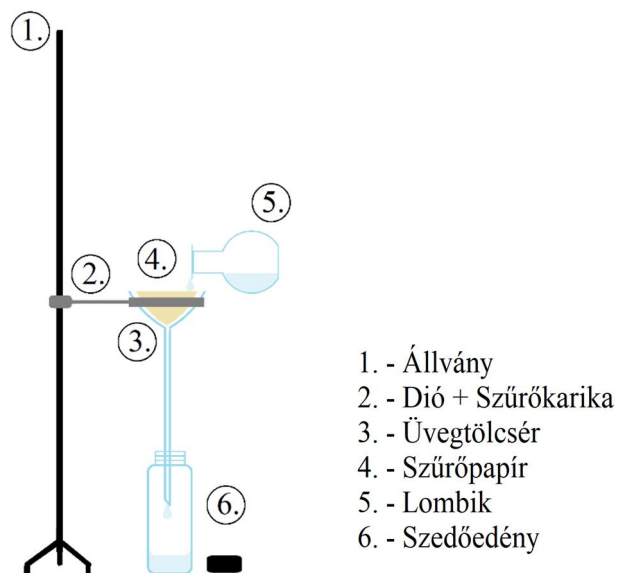
A laboratóriumi gyakorlat során SPECORD 200 típusú spektrofotométert áll rendelkezésre, amely 190-1100 nm hullámhossz között működik. Az UV fény tartományában lévő fényforrás deutérium lámpa, illetve a látható fény tartományában halogén lámpa.

7. Mérési feladat: Fenol-adszorpció vizsgálata

A laborgyakorlat célja egy meghatározott adszorbens fenol-adszorpciós kapacitásának meghatározása és összehasonlítása kevertetési illetve töltött oszlopos (átfolyásos) mérési elrendezés mellett. A gyakorlat során a hallgatók 2 fős csoportokban fognak dolgozni. Minden csoport vizsgálja a fenol-adszorpciót mindkét mérési elrendezés mellett, a laborvezető által megadott paraméterekkel.

7.1. Kevertetés

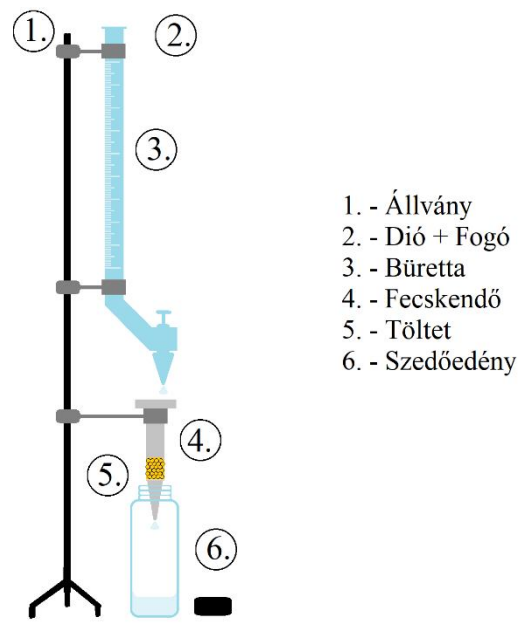
Mérjünk be körülbelül 0,5 g adszorbent (m_{adsz}) egy lombikba analitikai mérlegen, majd (óvatosan) helyezünk bele egy mágneses keverőmagot. Büretta segítségével adjunk az adszorbenshez 12 ml (V) 0,2 M koncentrációjú (c_0) fenol oldatot. Az elegyet a laborvezető által megadott ideig (10, 20, 30 perc) kevertessük mágneses keverőn. A párolgás megakadályozása érdekében a lombikot óraüveggel fedjük le. A kevertetési idő lejártá után az elegyet szűrőpapír segítségével szűrjük (8. ábra). A szűrletet előre ismert tömegű szedőedénybe gyűjtjük, majd lemérjük a szedőedény és a minta együttes tömegét.



8. ábra Szűrőberendezés

7.2. Töltött oszlop

A méréshez először a töltött oszlopot kell előkészíteni. Oszlopként műanyag fecskendő használunk. A fecskendő aljába csipesz/spatula segítségével szűrőpapírkorongot helyezünk, hogy megakadályozzuk az adszorbens kihordását a fecskendő szűkített részén keresztül. Minimális mennyiségű (1-2 csepp) desztillált vízzel megnedvesítjük a szűrőpapírt, hogy az teljes mértékben letapadjon a fecskendő aljára. Az oszlop tömegét lemérjük, majd bemérünk körülbelül 0,5 g adszorbent (m_{adsz}). Az oszlopot finoman kocogtatjuk, hogy az adszorbens tömörödjön. Az elkészült töltött oszlopot állványhoz rögzítjük a 9. ábrán látható módon. Burette segítségével a mérésvezető által megadott részletekben összesen 12 ml (V) (pl. 3*4 ml) 0,2 M koncentrációjú (c_0) fenol oldatot eresztünk át a töltött oszlopon. Minden részletet külön-külön, ismert tömegű szedőedénybe gyűjtjük, majd tömegüket lemérjük.



9. ábra Töltött oszlop mérési elrendezése

7.3. UV-VIS spektroszkópia

A 3.1. fejezetben leírtak szerint, ha ismerjük az adszorbens tömegét (m_{adsz}), a fenol oldat kiindulási koncentrációját (c_0) és térfogatát (V) illetve a fenol oldat koncentrációját az adszorpciót követően (c_e), akkor az adszorbens adszorpció kapacitása az 5) képlet segítségével meghatározható.

Az adszorpció utáni fenol koncentráció meghatározására UV-VIS spektroszkópiát használunk. A kalibrációs görbe felvételéhez, először ki kell választani a fenol UV spektrumában a legintenzívebb csúcsmaximumhoz tartozó hullámhosszt. Ehhez, felvesszük a 2 M-os fenol oldat teljes spektrumát az UV tartományban a mérésvezető segítségével.

A kalibrációs egyenes felvétele ismert koncentrációjú fenol oldat sorozattal történik. A kalibrációs egyenes egyenlete alapján, adott abszorbancia értékekhez tartozó koncentráció számítható. A mérés során - az idő rövidege miatt - a kalibrációs görbét a mérésvezető biztosítja.

Végül megmérjük a szedőben összegyűjtött fenol oldatok abszorbanciáját a mérésvezető irányításával. A töltött oszlopos elrendezés esetében, először mérjük az első részlet abszorbanciáját majd a fenololdatot visszaöntjük a szedőbe és összekeverjük a második részlettel és úgy mérjük az abszorbanciát. A további részletekkel ugyan így járunk el.

Az UV-VIS spektrofotométer kezelői programja a kalibrációs görbe alapján automatikusan megadja a koncentráció értékeket.

8. Jegyzőkönyv

A jegyzőkönyvet az egész laborcsoportnak közösen kell elkészíteni, melyben összehasonlítják a mérési eredményeket és értékelik azokat.

1. Elméleti bevezető: Negyed oldalban foglalja össze saját szavaival a mérés elméleti hátterét és célját.

2. Számítások

- a) Számítsák ki az 2) egyenlet felhasználásával az adszorpciós kapacitásokat
- b) Számítsa ki az adszorpció hatékonyságát az adszorbeált és a kiindulási fenol mennyiségek ismeretében
- c) Az adszorpciós kapacitások és az adszorbensek fajlagos felületének (S_{BET}) ismeretében, számítsák ki a felületi borítottságot feltéve, hogy 1 db fenol molekula helyigénye $0,42 \text{ nm}^2$

3. Eredmények értékelése:

- a) A kevertetési módszer esetében oszlop diagramon ábrázolja az adszorpciós kapacitást és a felületi borítottságot a kevertetési idő függvényében. Néhány mondatban értékelje az eredményeket, hogyan változnak a vizsgált paraméterek a kevertetési idővel.
- b) A töltött oszlopos módszer esetében oszlop diagramon ábrázolja az adszorpciós kapacitást és a felületi borítottságot az áteresztett fenololdat térfogat függvényében. Néhány mondatban értékelje az eredményeket, hogyan változnak a vizsgált paraméterek a fenol oldat részletek adagolásával.
- c) Az eredmények alapján, néhány mondatban hasonlítsa össze a két módszert.

4. Kitöltött mérési adatlap a mérésvezető aláírásával