

KONDOR ANETT

Fizikai-kémiai tulajdonságok meghatározása kromatográfiás módszerekkel

Doktori (PhD) értekezés

DOI: 10.18136/PE.2015.591

Pannon Egyetem
Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola
Témavezető: Dr. Dallos András
2015

Fizikai-kémiai tulajdonságok meghatározása kromatográfiai módszerekkel

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:

.....**Kondor Anett**.....

**Készült a Pannon Egyetem ...Kémiai és Környezettudományi Doktori.... iskolája/
programja/alprogramja keretében

Témavezető: Dr. Dallos András.....

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(alíírás)**

A jelölt a doktori szigorlaton%-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(alíírás)

Bíráló neve:) igen /nem

.....
(alíírás)

***Bíráló neve:) igen /nem

.....
(alíírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém/Keszthely,

a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDHT elnöke

Kivonat

A kromatográfias technika széles körben való alkalmazhatóságát bizonyítva, a szerző különböző kromatográfias módszereket (gáz-folyadék kromatográfia - GLC, inverz gázkromatográfia - iGC, nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia - HPLC) felhasználva különböző anyagokat (folyadékok – számos szerves oldószer és illatanyag; szilárd anyagok – pamut, zeolit, szén nanocső –CNT, polimer, kaolinit) vizsgált. A mérési adatok felhasználásával ezen anyagok különböző fizikai-kémiai tulajdonságait (fázisegyensúlyok, illatanyagok és aromás szénhidrogének adszorpciós termodinamikai paraméterei, szilárd anyagok felületi tulajdonságai) határozta meg különböző módszerek alkalmazásával.

A disszertáció céljai között szerepelt új, kromatográfias retenciós adatokon alapuló, többváltozós lineáris és nem lineáris modellek kidolgozása nagy jelentőséggel bíró fázisegyensúlyi tulajdonságok számítására. A szerző kapilláris gázkromatográfias adatok, és molekuláris jellemzők felhasználásával nagypontosságú modellegyenleteket állított fel a fázisegyensúlyi tulajdonságok becslésére.

A kutatómunka célja volt új, értékes és hiánypótló kísérleti információk megszerzése különböző szilárd anyagok felületi tulajdonságaira, valamint szerves oldószerek adszorpciós és abszorpciós jellemzőire vonatkozóan. Ezen információk elősegítik új kompozitok tervezését, adszorbensek minősítését és fejlesztését, illetve új adszorbensek, kromatográfias állófázisok tervezését. A szerző inverz gázkromatográfias módszerrel megvizsgálta több aromás szénhidrogén (benzol, toluol, etil-benzol, o-xilol, p-xilol, m-xilol) ipari zeoliton történő, és illatanyagok (benzil-acetát, cyclal C, difeniloxid, eucalyptol, linalool, viridine, α -terpineol) pamuton történő adszorpcióját. A mért adatokból meghatározta az adszorbeáló anyagok adszorpciós termodinamikai paramétereit, majd egyes az adszorbensek (zeolit, kaolinit és standard pamut) felületi tulajdonságait (diszperziós felületi energia, Lewis sav-bázis állandók) vizsgálta széles hőmérséklet tartományban, illetve különböző kapcsoló ágensekkel kezelt szén nanocsövek felületi tulajdonságait határozta meg, így elősegítve a megfelelő erősítőanyagok kifejlesztését kompozitokhoz. A disszertáció tartalmazza továbbá a diszperziós felületi energia meghatározására alkalmas módszerek kritikai analízisét, amely során jelentős kritikus paraméterekre mutat rá, és fontos megállapításokat tesz az egyes módszerek alkalmazhatóságára vonatkozóan.

A megújuló energiaforrásokon alapuló gyártástechnológiák kidolgozása és ezek fejlesztése megkérdőjelezhetetlenül fontosak manapság. Az alapreakciók kinetikai vizsgálata után lehetőség nyílik az eljárások hatásfokának javítására. Ezért a disszertáció kiegészült a kromatográfiás technika minőségi és mennyiségi analízisre történő alkalmazásával, egy új, potenciális bioetanol-forrás, a csicsókából nyert inulin hidrolízisének és fermentációjának nyomon követése érdekében. . A biokémiai folyamatok analíziséhez a szerző nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiát használt, és a mérési eredmények felhasználásával kidolgozta a reakciók kinetikai modelljeit.

Kulcsszavak: kromatográfia, adszorpció, fázis egyensúly, felületi energia, reakció kinetika, bioetanol

Abstract

The aim of the dissertation was to determine different physico-chemical properties by chromatographic technique. Surface properties of some solid materials (zeolite, standard cotton, carbon nanotubes and kaolinite) were determined using inverse gas chromatography. Nevertheless, the analysis of the methods for calculation of the dispersive surface energy was carried out from a critical point of view. Linear and nonlinear multivariate QSPR models, based on chromatographic retention data and molecular descriptors, were developed for the estimation of the oliveoil-air partition coefficient, vapor pressure and the temperature dependent surface tension of various organic compounds. Additionally adsorption data of fragrances and aromatic hydrocarbons were measured on DAY F20 zeolite and on standard cotton by inverse gas chromatography at various temperatures.

Abstrakt

Hauptziel dieser Dissertation war die Bestimmung verschiedener physikochemischen Eigenschaften mittels chromatographischen Verfahren. Oberflächeneigenschaften einiger Feststoffe (z.B. Zeolith, Baumwolle, Kohlenstoffnanoröhrchen und Kaolinit) wurden mittels inversen Gaschromatographie bestimmt. Dennoch, die Analyse der Methoden für die Berechnung der dispersiven Oberflächenenergie wurde aus einer kritischen Standpunkt ausgeführt. Lineare und nicht lineare multivariate QSPR Modelle, basierend auf chromatographischen Retentionsdaten und molekularen Deskriptoren, wurden entwickelt für die Bestimmung des Olivenöl-Luft Partitionskoeffizienten, des Dampfdruckes und der temperaturabhängigen Oberflächenspannung verschiedener organischen Stoffe. Zusätzlich, Adsorptionsdaten von Duftstoffen und Aromaten wurden mit DAY F20 Zeolith und Baumwolle gemessen mittels inversen Gaschromatographie bei verschiedenen Temperaturen.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	8
2. Irodalmi áttekintés	9
2.1. Történeti áttekintés a kromatográfia kialakulásáról	9
2.2. Gázkromatográfia	10
2.3. Inverz gázkromatográfia	11
2.4. Gázkromatográfiai kutatások a Pannon (Veszprémi, Vegyipari) Egyetem Mérnöki Kara Fizikai Kémia Tanszékén.....	12
2.5. Folyadékkromatográfia.....	14
3. Számítási módszerek	16
3.1. A fajlagos retenciós térfogat meghatározása	16
3.2. Az szolvatációs vagy adszorpciós paraméterek meghatározása.....	17
3.3. Fázisegyensúlyi jellemzők becslésére szolgáló módszerek	18
3.4. Felület energetikai és kölcsönhatási jellemzők meghatározása	22
3.5. Adszorpciós termodinamikai paraméterek meghatározása végtelen hígításban	26
3.6. Adszorpciós izoterma számítása.....	27
4. Kísérleti rész.....	30
4.1. Fázisegyensúlyi tulajdonságok meghatározása szolvatációs paraméterek felhasználásával..	30
4.1.1. A készülék és a mérések bemutatása	30
4.1.2. Eredmények.....	33
4.2. Felületi tulajdonságok meghatározása	39
4.2.1. A mérőberendezés ismertetése	39
4.2.2. Vizsgált anyagok	41
4.2.3. A diszperziós felületi energia meghatározásának eredményei.....	45
4.2.4. A diszperziós felületi energia meghatározására szolgáló módszerek kritikai analízise.....	52
4.2.5. Termodinamikai paraméterek meghatározása	55
4.2.6. Sav-bázis állandók meghatározása.....	58
4.3. Adszorpciós izotermák mérése.....	63
4.3.1. Alkilaromások adszorpciós vizsgálatának eredménye zeoliton	63
4.3.2. Illatanyagok adszorpciós vizsgálatának eredménye standard pamut felületen	70
4.4. A kromatográfia analitikai alkalmazás	79
4.4.1. Kísérletek leírása	80
4.4.2. A csicsóka elcukrosításának és a fermentációjának kinetikai vizsgálata.....	86
5. Összefoglaló.....	90
Irodalomjegyzék.....	92

Tézis pontok.....	97
Theses.....	102

1. Bevezetés

A kromatográfia már nem csak analitikai módszer, hanem a teszt anyag és az állófázis számos fizikai-kémiai tulajdonságának meghatározására, a közöttük fellépő kölcsönhatások és azok erősségének mérésére szolgáló módszer is. Kutatómunkám során a gáz-folyadék kromatográfias módszert használtam néhány a környezetvédelemben igen fontos fizikai kémiai paraméter meghatározására, és ezen paraméterek számítására kromatográfias adatokra épülő többváltozós lineáris egyenleteket (LSER) állítottam fel.

Vizgáltam inverz gázkromatográfias módszerrel ásványolaj termékek előállításánál keletkező aromás szénhidrogének adszorpcióját zeolit adszorbensen, illetve illatanyagok adszorpcióját pamut felületen, több hőmérsékleten. Meghatároztam az adszorbeált anyagok többváltozós hőmérsékletfüggő adszorpció izotermáinak a paramétereit, amely paraméterek segítségével az adszorpció mértéke a mérési hőmérsékleteken kívüli tartományban is becsülhető.

Munkám másik részében szilárd anyagok felületi tulajdonságainak vizsgálatával foglalkoztam inverz gázkromatográfias módszerrel. A vizsgált anyagok között volt standard pamut, zeolit és kompozit alkotók (szén nanocső, kaolinit, polimer). A határfelületi kölcsönhatások fontos szerepet játszanak a kompozitok optimális tulajdonságainak kialakításában, mivel a kompozitok összetett, többkomponensű heterogén rendszerek. A társított anyagok tulajdonságainak vizsgálata elengedhetetlen, hiszen a felületi energia által befolyásolt határfelületi kölcsönhatásoknak nagy hatása van a többkomponensű rendszerek minőségére. Manapság egyre elterjedtebb a töltőanyagok, vagy erősítőanyagok felületi jellemzőinek meghatározása inverz gázkromatográfiaival. Kutatómunkám során célom volt a diszperziós felületi energia meghatározására alkalmas két módszer (a Dorris-Gray és a Schultz módszer) összehasonlítása és kritikai vizsgálata, s bár a két módszer közötti eltérés nem óriási, de semmiképpen sem elhanyagolható, mégis fontos tisztázni, hisz problémát jelenthet, mikor eredményeket összehasonlítunk, vagy mikor megfelelő módszert keresünk a felületi tulajdonságok meghatározására.

Dolgozatom utolsó részében bioetanol előállításának folyamatait nyomon követő analitikai módszer kidolgozása volt a feladatom, amelyre a folyadék kromatográfias módszer bizonyult legalkalmasabbnak. Az analízis során kapott eredmények felhasználásával a folyamatok leírására kinetikai modellt dolgoztam ki, amelyek elősegítik a hatékonyabb bioetanol előállítási folyamatok tervezését.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Történeti áttekintés a kromatográfia kialakulásáról

Az adszorpciós analízisen alapuló elválasztási módszerekkel az analitikusok már az 1800-as évektől kezdve foglalkoztak, pl. színes vegyszerkeverékek szétválasztása szűrőpapíron vagy természetes ioncserélők alkalmazása a cukoriparban.

Mihail Sz. Cvet orosz botanikus a huszadik század elején növényi festékanyagokat választott szét egymástól kalcium-karbonát szemcsékkel töltött oszlopon. A megjelenő színes sávok miatt az eljárás a görög χρώμα: kroma (jelentése: szín, színes) és a γραφειν: grafein (jelentése: leírás) szavak nyomán kapta a kromatográfia elnevezést [1]. A kromatográfia történetében a következő felfedezések voltak jelentősek:

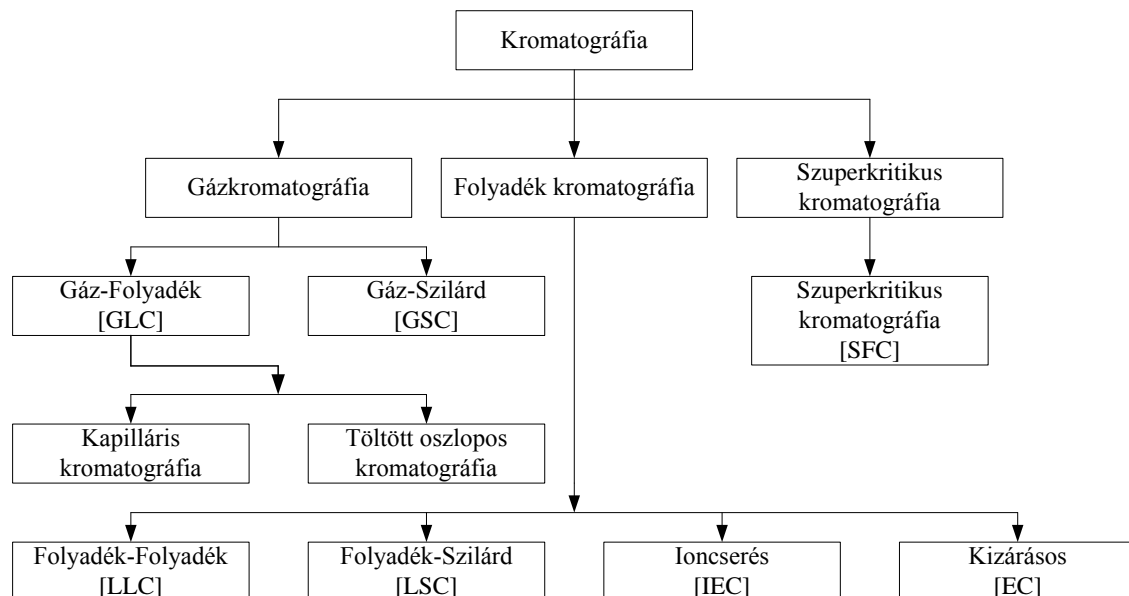
1938-ban Steiger és Reichstein feltalálták a folyadék kromatográfiát.

1940-ben Tiselius kidolgozta a frontális kromatográfia módszerét.

1944-ben Marin és társai kifejlesztették a papírkromatográfiát.

1948-ban Tiselius svéd kutató kifejlesztette az elektroforézis technikáját.

1952-ben Martin és James feltalálták a gáz-folyadék kromatográfiát. Az '50-es években emellett megjelenik az ioncserével történő szeparáció is transzurán elemek elválasztásánál, és a megoszlásos kromatográfia. A különböző kromatográfias módszerek csoportosítása az 2.1/1 ábrán látható.



2.1/1 ábra: A kromatográfias módszerek csoportosítása

A kromatográfia elsősorban analitikai módszer, többkomponensű elegyek komponenseinek szétválasztására. E mellett preparatív módszer is és fizikai-kémiai

méréstechnika. A gázkromatográfias módszerek fejlesztése és alkalmazási területeinek kiszélesítése napjainkban is folytatódik, emellett egyre nagyobb jelentőségre tesznek szert a két vagy több módszer összekapcsolásán alapuló kombinált módszerek (GC-MS, GC-FTIR).

2.2. Gázkromatográfia

A mozgófázis kémiai szempontból inert gáz, gyakran hélium, de használnak argont, nitrogént és hidrogént is. Az állófázis lehet szemcsés szilárd anyag (például szilikagél), ekkor gáz-szilárd kromatográfiáról beszélünk. Az elválasztás adszorpció alapján történik. Ha az állófázis szilárd felületen (hordozó) rögzített folyadék, akkor gáz-folyadék megoszlásos kromatográfiáról van szó. Ebben az esetben gázabszorpción alapul az elválasztás. Az elválasztás szempontjából fontos kölcsönhatások az ún. van der Waals és a hidrogén hidas kölcsönhatások. Ezek felelősek a fizikai szorpciós kölcsönhatások, az adszorpció és az abszorpció (oldás, megoszlás) létrejöttéért. Míg az adszorpció gázok vagy folyadékok szilárd felületen való megkötődése, addig az abszorpció gázok vagy folyadékok folyadékban (a gázkromatográfiában, vékony folyadékfilmben) való oldódását (megoszlását két fázis között) jelenti. A gázkromatográfiában helyhez kötött folyadékfilmeket használnak. Ezek különböző kémiai természetűek lehetnek, például apolárisak, vagy polárisak. Az eltérő polaritású molekulák között olyan elektrosztatikus kapcsolat jön létre, amelyben minőségük nem változik meg, de átmenetileg egy másik részecske környezetében tartózkodnak. Ezek a kölcsönhatások a diszperziós, az indukciós, az orientációs, és a H-híd.

Az elválasztásban szerepet játszó fizikai szorpciós folyamatok szempontjából a kolonnák két alaptípusát különböztetjük meg. Vannak:

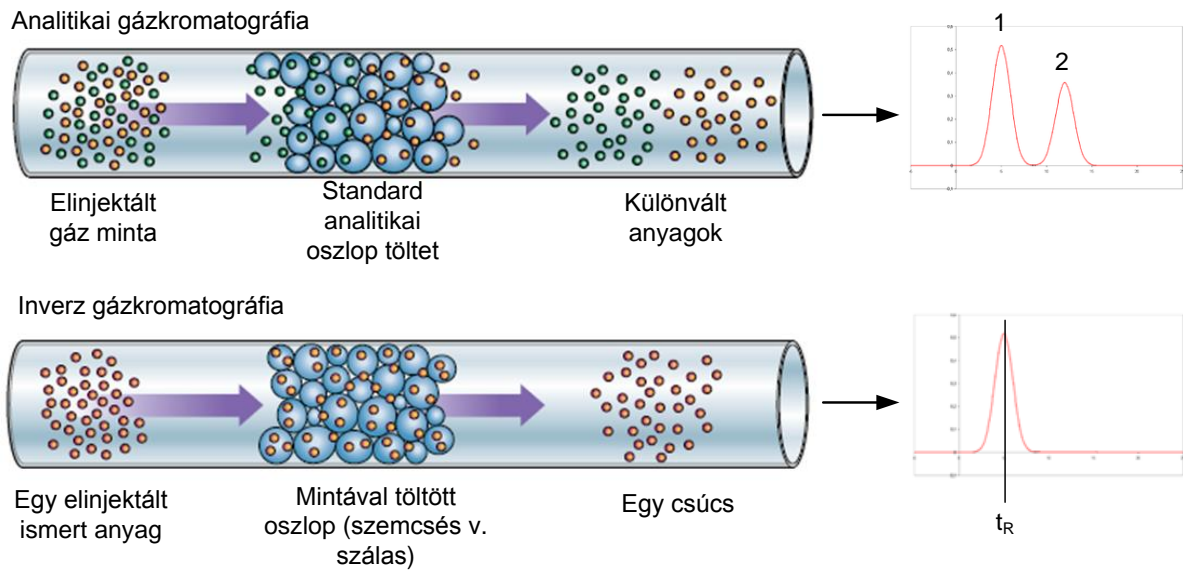
- adszorpciós és
- megoszlásos kolonnák.

Az adszorpciós kolonnák állófázisa valamilyen adszorbens, míg a megoszlásos kolonnákban valamilyen abszorbens, úgynevezett megosztó folyadék van. Mindkét fajta szorbens lehet olyan szemcsés szerkezetű, hogy szemcséi kitöltik a cső teljes áramlási keresztmetszetét, vagy elhelyezkedhet a cső belső falán, szabadon hagyva az áramlás számára a keresztmetszet legnagyobb részét. Az előbbit szemcsés töltetű (packed column), az utóbbit kapilláris kolonnának hívják [2]. A töltött oszlopok üvegből, műanyagból vagy fémből készülnek, hosszuk 1-3 m, belső átmérőjük 2-5 mm. A töltött oszlopoknál a folyékony állófázist szilárd hordozó szemcséken rögzítik fizikai adszorpcióval vagy kémiai kötéssel. A hordozó apró gömb alakú szemcsékből áll. Jó mechanikai és termikus stabilitása kell, hogy legyen. Sokszor

diatomaföldet használnak hordozóként. A nem töltött oszlopok 0,25-0,50 mm belső átmérőjű kapillárisok. Közönséges üvegből vagy kvarcüvegből készülnek, kívül poliimid réteggel vannak erősítve, így rugalmasak és stabilisak. Hosszuk 25-50 m (spirál alakban feltekerve), elméleti tányérszámuk néhány százezer [1].

2.3. Inverz gázkromatográfia

Az inverz gázkromatográfia esetében az állófázis tulajdonságai ismeretlenek számunkra, valójában az állófázis tulajdonságainak meghatározása a cél. A klasszikus és inverz gázkromatográfias módszer közötti különbséget a 2.3/1 ábra szemlélteti. A mérések során tiszta, egykomponensű anyagokat (u.n. gáz minta) injektálunk az állófázisra, amely gáz minták mennyiségét és fizikai kémia tulajdonságait ismerjük. A mérés során az injektált anyag és a szilárd felület közötti kölcsönhatások erősségét mérjük a retenciós idő által. Minél erősebb egy minta és a szilárd állófázis felülete közötti kölcsönhatás, annál hosszabb ideig tart a minta az oszlopon való áthaladása, vagyis annál nagyobb lesz az adott minta retenciós ideje. A különböző kölcsönhatások kialakítására képes minták (apoláros, poláros) retenciós időiből pedig a szilárd anyagra vonatkozó fizikai-kémia tulajdonságokat lehet meghatározni, úgy, mint a felületi energia, sav-bázis tulajdonságok, BET specifikus szilárd anyag felület, termodinamikai kohéziós munka és adhéziós munka, adszorpciós hő. Így a felületi jellemzők vizsgálatára az egyik dinamikus fejlődő módszer az inverz gázkromatográfia. Az inverz gázkromatográfias módszerrel tömbfázisbeli tulajdonságokat is meghatározhatunk, úgy, mint az üvegesedési hőmérséklet és az oldhatósági paraméterek (Hildebrand és Hansen oldhatósági paraméterek) [106].



2.3/1 ábra: A klasszikus és inverz kromatográfias módszerek sematikus ábrája

2.4. Gázkromatográfias kutatások a Pannon (Veszprémi, Vegyipari) Egyetem Mérnöki Kara Fizikai Kémia Tanszékén

A Pannon Egyetem (PE, korábban Veszprémi Egyetem VE, illetve Veszprémi Vegyipari Egyetem VVE) Mérnöki Karának Fizikai Kémia Tanszéke azon kevés kutatóhelyek egyike, ahol a gázkromatográfia (GC) analitikai célú felhasználása helyett a GC ipari elválasztási műveleti jellege és fázisegyensúly-mérő szerepe dominál. 1956-62 között Benedek Pál akadémikus tanszékvezető egyetemi tanár vezetésével a MÁFKI-val közösen intenzív kutatómunka folyt a folyamatos gázkromatográfia elmélete és ipari felhasználása területén [3-10]:

- Jelentős eredményeket értek el a többkomponensű, szelektív adszorpció és a folytonos üzemű gázkromatográfia, a hiperszorpció vizsgálata során.
- Kidolgozták a fix és a mobil ágyas adszorberek és a hiperszorber matematikai modelljeit.
- Sikeresen megoldották az acetilén kivonását a metán parciális oxidáció során keletkező véggázból.
- Üzemi szinten is megvalósították a propán és a bután hiperszorpciós kinyerését földgázból, folytonos üzemű gázkromatográfiaival.

A gázkromatográfia (Willy Giede készülék) Ratkovics Ferenc tanszékvezető egyetemi tanár használta eredményesen az 1960-as évek közepétől gőz-folyadék és asszociációs egyensúlyok mérésére [11,12].

- Módszert dolgozott ki az alkoholok folyadékfázisbeli asszociációs egyensúlyának gázkromatográfias meghatározására.

- Újszerű eljárást fejlesztett ki két vagy többkomponensű rendszerek gőz-folyadék egyensúlyának gázkromatográfiás meghatározására.

A gázkromatográfiát az oldási folyamatok termodinamikai jellemzőinek a meghatározására alkalmazták az 1980-as évek elejétől Liszi János tanszékvezető egyetemi tanár vezetésével [13-15]:

- Kidolgozták a fázisátmenettel járó folyamatok szabadentalpia és entrópia változásának kísérleti módszerét.
- Gázkromatográfiás eljárást fejlesztettek ki az oldási folyamatok szabadentalpia változása elektrosztatikus járuléknak mérésére.

Kihasználva a minta mennyiségének az álló és a mozgó fázisokhoz viszonyított kicsinységét és a megközelítőleg végtelen hígításnak megfelelő körülményeket, az oldott anyag és az oldószer-molekulák közötti kvázi zavartalan intermolekuláris kölcsönhatások gyors és pontos mérésére is használták az 1990-es évek közepétől [17, 24].

A gáz-folyadék és a szilárd-folyadék kromatográfiás kutatások 1995-től új lendületet vettek, amikor (székelykeresztúri) Kováts Ervin akadémikus kutató professzorként bekapcsolódott a tanszék munkájába, és a Lausanne-i Műszaki Egyetem (École Polytechnique Fédéral de Lausanne) világhírűvé vált Műszaki Kémiai Laboratóriumának (Laboratoire de Chimie Technique) teljes gázkromatográfiás eszközparkja a Veszprémi Egyetemre került, ahol a Fizikai Kémia Tanszéken Dallos András docens vezetésével 1995-ben kialakítottak egy gázkromatográfiás kutató laboratóriumot [17].

A töltött és kapilláris oszlopos gázkromatográfiás termodinamikai kutatások 1995 óta a Pro Arte Chimica Helveto-Pannonica Alapítvány, az OTKA (T035220) és az Ipar a Veszprémi Mérnökképzésért Alapítvány támogatásával, hazai és nemzetközi kooperációban folytak. A kutatások célja az illatanyagok különböző mátrixokkal történő kölcsönhatásainak és fázisegyensúlyi jellemzőinek becslése az egyes intermolekuláris kölcsönhatásokat reprezentáló gázkromatográfiás mérési adatok alapján.

Fontosabb módszerfejlesztések:

- Kidolgozták a nagy molekula-tömegű állófázisokon, nagy hőmérsékleten végzett gázkromatográfiás mérések termodinamikailag egzakt extrapolációs módszerét az oldott anyagok aktivitási tényezőjének meghatározására kis hőmérsékletű, illékony oldószerekben (1999) [18].
- Megoldották az Apolan-78 állófázis-család diszkrét molekuláiból álló, az egyes intermolekuláris kölcsönhatás-fajtákat reprezentáló folyadékok kémiaiag nem kötött, stabil, kapilláris állófázisként történő alkalmazását (2000-2001) [19,20].

- Gázkromatográfiás technikával meghatározták a szekunder helyzetből adódó szterikus gátlás számszerű mértékét 158 molekula és az hidroxil csoport közötti kölcsönhatás esetén (2000) [21].
- A Kováts index-rendszeren alapuló eljárást fejlesztettek ki abszolút retenciós jellemzők (fajlagos retenciós térfogat, standard kémiai potenciál különbség, aktivitási tényező) kapilláris gázkromatográfiás mérésére (2000-2003) [19,22].
- Linear Solvation Energy Relationship (LSER) típusú egyenleteket határoztak meg a vegyületek környezeti sorsát befolyásoló paraméterek (oktanol-víz (logP), etanol-gáz, olívaolaj-gáz megoszlási hányados, Henry-állandó, vízdoldhatóság, normális forráspont) gázkromatográfiás retenciós adatokból történő gyors és pontos becslésére (2000-).
- Inverz gázkromatográfiás mérési módszert fejlesztettek ki adszorpciós folyamatok egyensúlyi, kinetikai és energetikai jellemzőinek meghatározására, szabályozott relatív páratartalom mellett (2002-).
- Felületi tulajdonságok meghatározására alkalmas módszerek tesztelése, fejlesztése, és kompozit alkotók, kompozit erősítő anyagok vizsgálata (2010-)

2.5. Folyadékkromatográfia

A szakirodalom szerint többen is szerepet játszottak, egymástól függetlenül a HPLC kifejlesztésében és elterjedésében, ugyanakkor a szakma a HPLC atyjának Horváth Csaba professzort ismeri el, hiszen Ő építette meg az első nagynyomású folyadékkromatográfot és ismerte fel a HPLC jelentőségét a biokémia, molekuláris biológia és modern bioanalitika területein [112].

A folyadékkromatográfia megjelenésével megoldódott azon vegyületek elválasztási problémája, amelyek nem elég illékonyak, illetve származékképzéssel sem alakíthatók illékonyra a gázkromatográfiás elemzésekhez. A kezdetektől számítva óriási fejlődésen ment át, és mára már az elválasztás-technikai eljárások közül az egyik leggyakrabban alkalmazott analitikai módszerré vált, mind a kutatás, mind a rutinvizsgálatok során. Alkalmazási területei közül fontos szerepe van a gyógyszer analitikai vizsgálatokban (mennyiségi- és minőségi analízisben, reakció utak nyomon követésében, bomlási folyamatok kimutatásában), az élelmiszeripari vizsgálatokban (vegyszermaradványok: peszticidek, színezékek, különböző hatóanyagok: polifenolok, zsír- és vízdoldékony vitaminok meghatározásában), és a toxikológiai vizsgálatokban (droganalízisben, gyógyszer hatóanyag minőségi és mennyiségi elemzésében).

Illetve a környezetanalitikai mérésekben (poliaromás szénhidrogének, növény védőszer maradványok, toxikus vegyületek analízisében), és nem utolsó sorban egyre több feladatot kap a kutató laboratóriumok elválasztás-technikai feladatainak megoldásában [107].

A mérés elve, hogy nagy nyomáson kényszerítjük át a mozgófázist a kis szemcséjű állófázison, ahol a mozgófázis komponensei különválnak. Az elválasztás hatékonysága nagyban függ az álló- és mozgófázis minőségétől és az oszlopon való nyomáseséstől. Az állófázis kiválasztásánál nagy szerepe van az elválasztandó komponensek anyagi minőségének. Munkám során cukor oldat komponenseire történő szétválasztása volt a cél. Olyan oszlopot kerestem, ami alkalmas monoszacharidok, diszacharidok, oligoszacharidok és az etanol elválasztására. Így az oszlop specifikációk alapján erre legalkalmasabbnak a Bio-Rad által forgalmazott polimer bázisú mátrixszal töltött Aminex HPX 87C oszlop bizonyult.

3. Számítási módszerek

Az alábbi fejezetben a kutatói munkám során alkalmazott számítási elméleteket mutatom be, és összevetem más elméletekkel, amik az irodalomban megtalálhatóak.

3.1. A fajlagos retenciós térfogat meghatározása

Kromatográfias eredmények kiértékelése során az elsődleges paraméter, amit meghatározunk, az a retenciós idő vagy visszatartási idő, ami az oszlopon való áthaladáshoz szükséges idő, és a következő összefüggéssel számítható ki,

$$t_R = t_0 + t_{N,j} \quad , \quad (3.1.1)$$

ahol t_R a bruttó retenciós idő, t_0 a holtidő, $t_{N,j}$ a komponensnek az adszorbensen való tartózkodásának az ideje.

Inverz gáz kromatográfias mérések során előfordul, főleg véges koncentráció tartományban, hogy a kromatográfias csúcs aszimmetrikus. Az aszimmetrikus csúcsok esetében a valóságos retenciós idő nem egyezik meg a csúcsmaximumhoz tartozó retenciós idővel, ezért méréseim során a csúcs tömegközéppontjához tartozó, vagyis a csúcs első momentumához tartozó retenciós időt használtam, amit az alábbi egyenlettel számíthatunk.

$$t_R = \frac{\int_{t=a}^b t * I(t) dt}{\int_{t=a}^b I(t) dt} \quad (3.1.2)$$

A nettó retenciós időből kiszámítható a nettó retenciós térfogat ($V_{N,j}$)

$$V_{N,j} = t_{N,j} * \dot{V} \quad , \quad (3.1.3)$$

ahol \dot{V} a gázáram sebessége az oszlopon. \dot{V} a következő összefüggéssel számítható az oszlop végén mért gázáramból

$$\dot{V} = J * v * \frac{T_c}{273,15} \quad , \quad (3.1.4)$$

ahol T_c a mérési hőmérséklet (oszlop hőmérséklet) [K], v a vivőgáz standard körülményekre vonatkoztatott áramlási sebessége áramlásmérővel mérve [ml/min], és J a James faktor, ami az oszlop nyomáskorrekciója.

A James faktor a következőképpen számítható:

$$J = \frac{3}{2} * \frac{p^2 - 1}{p^3 - 1} \quad (3.1.5)$$

ahol

$$p = \frac{p_i}{p_0} \quad (3.1.6)$$

Az oszlop kilépő nyomása $p_0 = p_{atm}$ és az oszlop bemeneti nyomása

$$p_i = p_{atm} + dhp, \quad (3.1.7)$$

ahol dhp a nyomásesés az oszlopon.

A korrekciós számítások után a nettó retenciós térfogattól kiszámítottam a fajlagos retenciós térfogatot ($V_{g,j}$) az alábbi egyenlettel

$$V_{g,j} = \frac{V_{N,j}}{w}, \quad (3.1.8)$$

ahol w az állófázis (adszorbens) tömege az oszlopban.

3.2. Az szolvatációs vagy abszorpciós paraméterek meghatározása

A gáz-folyadék kromatográfias rendszerben az illékony anyag megoszlik az inert gázfázis (mozgó fázis, g) és az oldószer (sv , álló fázis) között. Ahhoz, hogy relatív retenciós adatból abszolút retenciós jellemző számolható legyen, ismertnek kell lennie az oszlopon lévő állófázis tömegének. A kapilláris gázkromatográfia előnye, hogy gyors méréseket tesz lehetővé, valamint nagyobb retenciós indexű anyagok mérhetők vele, mint a töltött oszlopos gázkromatográfival. Nagy hátránya az alkalmazásának az, hogy nehezen számítható a kapilláris oszlopra felvitt állófázis tömege, melynek hiányában nem számolható pontosan az oldott anyagok abszolút retenciós térfogata. A probléma megoldását, mely kapcsolatot teremt a kapilláris és töltött oszlopos gázkromatográfias adatok között, a Kováts-féle retenciós index rendszer alkalmazása jelenti. Kapilláris GC-vel meghatározott relatív retenciós adatokból (Kováts-index) úgy lehet abszolút retenciós adatokat számolni, hogy a n -alkánok töltött oszlopon meghatározott abszolút retenciós adatait felhasználjuk. A Kováts-index a következő egyenlettel számítható

$$I_{j,sv} = 100 * \frac{\lg\left(\frac{t_{N,j}}{t_{N,z}}\right)}{\lg\left(\frac{t_{N,(z+1)}}{t_{N,z}}\right)} + 100z, \quad (3.2.1)$$

ahol $t_{N,j}$ a vizsgált oldott anyag nettó retenciós ideje; $t_{N,z}$ $t_{N,z+1}$ az oldott anyag előtt és után eluálódó n -alkánok nettó retenciós ideje; z a szén-atomszám. A n -alkánok abszolút retenciós adatainak ismeretében, amely irodalomból vehető, vagy töltött oszlopos GC-vel meghatározható,

a megoszló anyag (j) abszolút retenciója (standard kémiai potenciál különbsége, gSPOT), $\Delta\mu_{j,sv}$ a (3.2.2) összefüggéssel számolható:

$$\Delta\mu_{j,sv} = (I_{j,sv}/100 - z) * (\Delta\mu_{z+1,sv} - \Delta\mu_{z,sv}) + \Delta\mu_{z,sv}, \quad (3.2.2)$$

ahol a $\Delta\mu_{z,sv}$ és $\Delta\mu_{z+1,sv}$ a n-alkánok töltött oszlopon meghatározott standard kémiai potenciál különbségei, ami az irodalomban közölt Kirchhoff-egyenlet paramétereinek az ismeretében, az (3.2.3) egyenlettel számítható [23-25]:

$$\Delta\mu_i^{sv/g} = \Delta H_i^{sv/g} - T\Delta S_i^{sv/g} + \Delta C_{P,i}^{sv/g} (T - T^\dagger - T \ln(\frac{T}{T^\dagger})) \quad (3.2.3)$$

3.3. Fázisegyensúlyi jellemzők becslésére szolgáló módszerek

A gáz-folyadék megoszlásos kromatográfia egy hagyományos és gyors mérési technika gáz-folyadék megoszlási paraméterek, végtelen hígítási aktivitási tényezők és oldási termodinamikai paraméterek meghatározására. A specifikus retenció térfogata, a retenció index (Kováts index) és a gáz-folyadék megoszlási adat (Gibbs féle szabad energia vagy szabad entalpia értékek) jól jellemzik a tiszta oldott anyag és oldószer közötti kölcsönhatást. A retenció adatokat széles körben használják LSER (Linear Solvation Energy Relationship) egyenletek független paramétereiként tiszta anyagok és elegyek fizikai kémiai tulajdonságainak és különböző oldási folyamatok mennyiségi meghatározására, ahogy ezt Abraham és munkatársai kiválóan összefoglalták [26]. Héberger nyomán a retenció adatok és a molekuláris kölcsönhatások között lévő szoros kapcsolat igazolja a QSRR (Quantitative Structure – (chromatographic) Retention Relationship) sikerét [27].

A gázkromatográfias retenció paramétereken alapuló molekuláris jellemzők fontos termodinamikai mennyiségek, és jól tükrözik az oldott molekula alakját, a London-, Debye és Keesom-erők és hidrogénkötési kölcsönhatásokat, vagy ezek kombinációit. Így e molekuláris jellemzők, amelyek gázkromatográfias mérésekkel meghatározhatóak, jól használhatók LSER egyenletekben, amelyek a solvatáció `cavity` módszer alapján parametrizált modellen alapszanak [28].

$$SP = c_0 + c_1 \cdot SD_1(\text{bulk}) + c_2 \cdot SD_2(\text{diszperziós}) + c_3 \cdot SD_3(\text{dipolaritás}) + c_4 \cdot SD_4(\text{hidrogénkötési savasság}) + c_5 \cdot SD_5(\text{hidrogénkötési bázikusság}), \quad (3.3.1)$$

ahol SP az oldott anyag tulajdonsága, SD_i a molekuláris jellemzők és c_i a rendszer együtthatói, amelyek az oldószer fázis tulajdonságait tükrözik. Az eredményes Abraham féle abszorpciós paraméter modell (Solvation Parameter Model - SPM) a gáz fázisból a kondenzált fázisba történő transzport figyelembe vételével lett megalkotva [29].

$$SP = c + e \cdot E + s \cdot S + a \cdot A + b \cdot B + l \cdot L, \quad (3.3.2)$$

ahol E , S , A , B , és L az oldott anyag molekuláris jellemzői, az egyenlet független változói, bemeneti paraméterei: az oldott anyag polarizálhatósága (moláris törésmutató), bipolaritás (a polarizálhatóságból eredő járulékokkal), hidrogénkötési donor és akceptor képesség, és a molekula mérete (kavitációs hatás és diszperziós erők, melyek korrelálnak a molekula mérettel). A c , e , s , a , b és l együtthatók a rendszer állandói.

A GC alkalmas az SPM-nél használt egyes jellemzők meghatározására úgy, mint a bipoláros/polarizálhatósági jellemző (S) és a hidrogénkötési jellemzők (A, B), a megfelelő állófázis használatával. Néhány SPM-nél használt jellemző az intermolekuláris kölcsönhatások összetett mérőszáma, mivel a jellemzők által leírt egyedi kölcsönhatásokat önállóan nehéz azonosítani. A GC segítség olyan SPM jellemzők becslésére, amelyek normál-módon nem számolható változók, mint például a moláris törésmutató jellemző (E). A GC módszer szintén alkalmas olyan retenciós paraméterek mérésére, amelyek az L jellemző számításaihoz használhatóak [30].

Weckwerth és munkatársai [31] is javasoltak egy új abszorpciós paraméter adatsort, amelyek különböző állófázisokon meghatározott Kováts indexeken alapulnak. Ezeket az új, kémiaiailag különböző kölcsönhatásokkal arányos paramétereket alkalmazták gáz-víz, oktanol-víz megoszlási hányadosok és RPLC retenciók korrelációjánál LSER egyenletekben, diszkrét hőmérsékleten.

Laffort és munkatársai kifejlesztettek egy általános LSER modellt a Kováts retenciós index számítására oldhatósági faktorok felhasználásával, amik szintén retenciós indexekből erednek [32].

$$RI - 100 = \delta D + \omega W + \varepsilon E + \alpha A + \beta B, \quad (3.3.3)$$

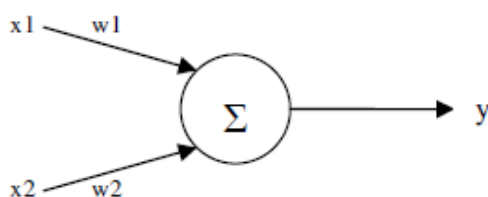
ahol RI az oldott anyag Kováts féle retenciós indexe a tanulmányban használt állófázison, és a szimbólumok a molekuláris jellemzők δ (diszperziós), ω (elforgatási), ε (polarizációs), α (savasság), β (bázikusság), amik meghatározhatók a választott speciális állófázison mért

retenciós indexek lineáris kombinációjával. Nemrég Laffort a kísérleti oldási paraméterek fizikai-kémiai értelmezését adta meg, miszerint feltételezte, hogy kapcsolatban állnak a London (diszperziós, D), Keeson (forgatási, W), Debye (indukciós, E) és a hidrogénkötési (akceptor/A és donor/B) erőkkel [33].

A legtöbb esetben feltételezik, hogy a hőmérséklettel nem változnak az LSER egyenletben használt molekuláris jellemzők. Következésképp az oldási folyamatok különböző hőmérsékleten történő leírásához számos LSER modellre van szükség, hőmérsékletenként különböző rendszer állandókkal. Új LSER egyenletek speciális hőmérsékletekre felállíthatók többváltozós lineáris regressziós analízissel, ha van elég gáz/oldószer megoszlási adat más hőmérsékleten, mint 298 K.

Kováts és munkatársai 134 oldószer retenciós indexét és a szolvatációs termodinamikai paramétereit publikálták C78 paraffin állófázison és ennek kilenc izochor és izomorf poláris származékain, 90°C – 210°C hőmérséklet tartományban. Az oldószerek különböző különálló atomcsoportokat (OH, Cl, Br, SH, CN, CF₃, OCH₃) tartalmazó állófázisokon mért retenciós paramétereit feltehetően a különböző típusú intermolekuláris kölcsönhatásokat jellemzik úgy, mint a diszperzió, poláris típusú és a specifikus [17-26].

Azonban a lineáris modellek nem minden esetben alkalmasak a kölcsönhatások leírására. Ilyen esetekben mesterséges neurális hálózatokat (ANN – Artificial Neural Network) alkalmaznak az adott tulajdonság és a független változók közötti kapcsolat leírására. A neurális hálózatoknak az alapja biológiai. A mesterséges neuron (processing element) az idegsejt egy egyszerűsített modellje, és legegyszerűbben a következőképp néz ki,



A két bemenet súlyozva egy összegző bemenetre kerül, és ez adja a kimenetet. Vagyis az n súlyozott bemenetet és egy konstansra választott bemenetet (bias) egy összegzés és valamilyen (általában) nemlineáris függvény követ [16]. Az ilyen QSPR típusú nem lineáris többváltozós egyenletek független változóiként kvantumkémiai számításokon alapuló molekuláris jellemzők is alkalmazhatók.

A COSMO*logic* olyan szoftvert fejlesztett ki, amivel a modern kvantum kémiai számítások, és a molekula modellezés felhasználásával a vegyületek különböző tulajdonságait lehet megbecsülni. Az általuk kifejlesztett modell a COSMO (Conductor-like Screening Model) nevet kapta, az erre épülő számítógépes program a COSMO*therm* (COSMO *thermodynamics*) nevet. A termodinamikai adatok becslése során a COSMO*therm* nem támaszkodik a komponensek kísérleti fázisegyensúlyi adataira és a csoport-kölcsönhatási paramétereire. Ez az alapvető előnye a csoport adalékos módszerekkel és más aktivitási együtthatós modellekkel szemben. [110].

Ha ismert a molekula pontos szerkezete, a TURBOMOLE kvantumkémiai program képes a molekulát alkotó atomok helyzetéből felületi töltéssűrűség (σ) adatokat számolni, melyek a COSMO számítások kiinduló adatai. A COSMO számítások során σ -momentumokat kapunk, melyek a molekulákra jellemző értékek. A program 15, fizikai tulajdonsággal bíró σ -momentumot határoz meg minden molekulának. A COSMO*therm* által szolgáltatott σ -momentumokra támaszkodva QSPR típusú korrelációt és becslést végeztem a folyadékok felületi feszültségének meghatározására, amely a szilárd anyagok felületi tulajdonságainak meghatározásánál kiindulási paraméter, és számos vegyipari műveletnél fontos szerepet játszik.

A kvantumkémiai számításokat azért használtam a QSPR egyenletek független változóinak generálásához, mert a fázisegyensúlyi becsléseimet egységes elméleti alapra kívántam helyezni, és ennek a szigorú feltételnek a COSMO-RS elmélet megfelelt. A molekuláris kölcsönhatások számításához jó alapot jelentő molekula-felületi töltéssűrűségek, azok eloszlása és momentumai egységes keretbe foglalják az aktivitási tényezőkön alapuló fázisegyensúlyi számításokat és a szigma-momentumokat használó félempirikus QSPR modelleket. A módszert számos esetben használtam fázisegyensúlyok becslésére termodinamikai és nemlineáris QSPR modellekbe építve [1-11].

A kvantumkémiai számítások időszükségletét jelentősen lerövidítette, hogy részben a COSMO*Therm* program részeként, részben korábbi kutatásaim eredményeként rendelkezésre állt egy, több ezer molekula COSMO-fájljait tartalmazó adatbázis, így a molekula-szerkezetek relatív időigényes optimálásával és a felületi töltéssűrűségek számításával már nem minden molekula esetében kellett foglalkoznom.

3.4. Felület energetikai és kölcsönhatási jellemzők meghatározása

Munkám során főként a szilárd anyagok felületi energiáját határoztam meg, aminek az ismerete nélkülözhetetlen a többkomponensű rendszerek tervezésénél és a felületkezelési eljárások eredményességének vizsgálatához. Fowkes tanulmánya alapján [89] a felületi energia felosztható két részre, egy diszperziós (γ_s^d) és egy specifikus (γ_s^{SP}) komponensre.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{SP} \quad (3.4.1)$$

A diszperziós komponens a London féle kölcsönhatásokat írja le, míg a specifikus komponens tartalmazza az összes többi kölcsönhatást (hidrogénkötési, poláros, sav-bázis stb.) [34,52]. Van Oss, Chaudhury és Good a specifikus részt felosztotta két nem additív paraméterre, γ^+ és a γ^- , amelyek az elektron akceptor és donor tulajdonságot fejezik ki [35].

$$\gamma_s^{SP} = 2(\gamma^- \gamma^+)^{0.5} \quad (3.4.2)$$

Az inverz gázkromatográfia mára már egy igen fontos eljárás a felületi tulajdonságok meghatározásában. Az irodalomban számos cikket találhatunk, amelyek különböző szilárd anyagok (polimer [36,48], szén nanocső [37,38], cellulóz [39], fa őrlemény [40], pamut [41,42, 47], aktív szén [43], kalcium-karbonát [44], kaolinit [45,46] és zeolitok [49,50,51]) felületi tulajdonságainak inverz gázkromatográfias módszerrel történő vizsgálatával foglalkoznak.

Inverz gázkromatográfiában két, széles körben használt módszer van a felületi energia diszperziós komponensének a számítására, a Dorris-Gray és a Schultz módszer. A Dorris-Gray módszer alap feltételezése, hogy a metilén csoport adszorpciós szabad energiája meghatározható annak az egyenesnek a meredekségéből, amelyet úgy kapunk, hogy a n-alkánok adszorpciós szabad energiáját ábrázoljuk a szénatomszám függvényében [46]:

$$\Delta G^{CH_2} = -RT \cdot \ln \left(\frac{V_{N,n+1}}{V_{N,n}} \right) \quad (3.4.3)$$

ahol R az egyetemes gáz állandó [J/molK], a T a hőmérséklet [K], $V_{N,n}$ a n-alkánok nettó retenciós térfogata. Fowkes összefüggés alapján a metilén csoport adhéziós munkája:

$$W_{aCH_2} = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_{CH_2}^d} \quad (3.4.4)$$

ahol γ_s^d a szilárd állófázis felületi energiájának diszperziós része, és $\gamma_{CH_2}^d$ a metilén csoport felületi energiája, amely hőmérséklet-függését az alábbi egyenlettel lehet számítani:

$$\gamma_{CH_2} = 35,6 + 0,058(20 - t)[mJ m^{-2}], \quad (3.4.5)$$

ahol t a mérési hőmérséklet [$^{\circ}C$].

A metilén csoport adszorpciós szabad energiája az adhéziós munka nagyságától függ:

$$-\Delta G^{CH_2} = N \cdot a_{CH_2} \cdot W_{aCH_2} \quad (3.4.6)$$

ahol N az Avogadro szám ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a_{CH_2} a metilén csoport által elfoglalt hely ($6 \text{ \AA}^2 = 6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$).

Az adszorbens diszperziós felületi energia kiszámítható a (3.4.4) és a (3.4.6) egyenlet felhasználásával, az alábbi összefüggéssel

$$\gamma_s^d = \frac{1}{4\gamma_{CH_2}} \left(\frac{-\Delta G^{CH_2}}{N \cdot a_{CH_2}} \right)^2 \quad (3.4.7)$$

A γ_s^d meghatározható Schultz módszerrel is, ha a különböző szénatom számú n-alkánok nettó fajlagos retenciós térfogataiból számított $RT \ln V_g$ értékeket ábrázoljuk az $a_1(\gamma_1^d)^{0.5}$ szorzat függvényében, ahol γ_1^d az adszorbeálódó anyag (I) diszperziós felületi energiája és a_1 a helyigénye [53,54].

$$-RT \ln V_g = 2N(\gamma_s^d)^{0.5} a_1(\gamma_1^d)^{0.5} + C \quad (3.4.8)$$

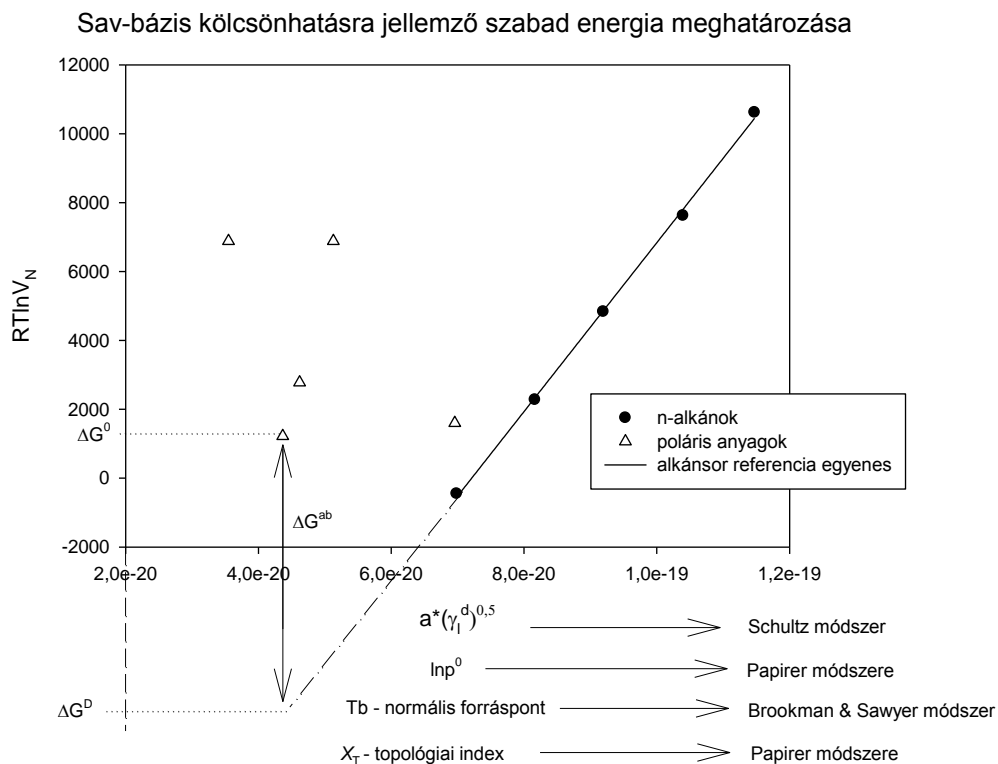
Az adszorbeálódó anyag (I) diszperziós felületi energiája meghatározható a nedvesítési szögből (Contact Angle módszer - CA). A CA mérési módszert szoba hőmérsékleten végzik, így a mért folyadék tulajdonságok is e hőmérsékleten érvényesek.

A normál alkánok vagy apoláris anyagok polaritásuk révén, csak diszperziós kölcsönhatást tudnak kialakítani az állófázissal, függetlenül attól, hogy az állófázis milyen jellegű. A poláris anyagok viszont egyéb intermolekuláris kölcsönhatások kialakítására is képesek. Abban az esetben, ha az adszorbeálódó molekula nem csak diszperziós kölcsönhatásba lép az adszorbenssel, a retenciós térfogatokból az adszorpció szabadentalpia-, entalpia- és entrópia változásának sav-bázis komponense (ΔG_A^{ab} , ΔH_A^{ab} , ΔS_A^{ab}) is meghatározható a (3.4.9), (3.4.10) és (3.4.11) összefüggések alapján [53,54].

$$\Delta G_A = \Delta G_A^d + \Delta G_A^{ab} \quad (3.4.9)$$

$$\Delta G_A^{ab} = \Delta G_A - \Delta G_A^d = -[(RT \ln V_g + C) - (RT \ln V_g^{\text{ref}} + C)] = -RT \ln \frac{V_g}{V_g^{\text{ref}}} \quad (3.4.10)$$

ahol V_g az adott poláris fluidummal mért nettó fajlagos retenciós térfogat; V_g^{ref} pedig az a nettó fajlagos retenciós térfogat, amit akkor mérnénk, ha az adott fluidum csak diszperziós kölcsönhatásba lépne az adszorbenssel. A V_g^{ref} annak a hipotetikus n-alkánnak a retenciós térfogata, amelyre a választott fizikai-kémiai mennyiség megegyezik a méréshez használt poláris folyadék megfelelő értékével. Az adszorbeálódó fluidum és a töltet sav-bázis kölcsönhatásához rendelhető szabadentalpia változásának (ΔG_A^{ab}) meghatározása különböző módszerekkel történhet. A vízszintes tengelyen ábrázolt fizikai-kémiai tulajdonság lehet a $a \cdot (\gamma_1^d)^{0,5}$ szorzata, ez a Schultz módszer [54], a gőznyomás természetes alapú logaritmus ($\ln p^0$), ezt a módszert Papirer publikálta 1989-ben [55], a normális forráspont (T_b) [56], amely a Brookman és Sawyer által javasolt módszer, vagy használhatjuk az úgynevezett topológiai indexet, amit szintén Papirer publikált 1997-ben [57]. A n-alkánok esetében egy egyenest kapunk mindegyik módszernél. A ΔG_A^{ab} értékét az adott poláros anyag $RT \ln V_g$ értékének az egyenestől való ordináta-távolsága adja, ezt szemlélteti a 3.4/1 ábra.



3.4/1 ábra: A sav-bázis kölcsönhatáshoz rendelhető adszorpciós szabadentalpia változás meghatározása

Különböző hőmérsékleteken meghatározott ΔG_A^{ab} értékekből az adszorpció specifikus entalpiaváltozás (ΔH_A^{ab}) és az entrópia változás (ΔS_A^{ab}) értéke kiszámítható, mivel fennáll közöttük a következő termodinamikai összefüggés

$$\Delta G_A^{ab} = \Delta H_A^{ab} - T\Delta S_A^{ab} \quad (3.4.11)$$

ahol ΔH_A^{ab} és ΔS_A^{ab} a sav-bázis kölcsönhatáshoz rendelhető adszorpciós entalpia- és entrópia változás. Ennek megfelelően a $\Delta G_A^{ab}/T$ értékét $1/T$ függvényében ábrázolva az egyenes meredekségéből ΔH_A^{ab} , az egyenes tengelymetszetéből pedig a sav-bázis kölcsönhatásra jellemző adszorpciós entrópia változás ΔS_A^{ab} meghatározható [53].

A Gutmann egyenlettel (3.4.12) meghatározhatóak az adszorbens felületi sav-bázis állandói (K_A , K_B) az injektált poláris anyagok akceptor és donor számainak (AN , DN) és az ΔH_A^{ab} értékek ismeretében [53,58].

$$\frac{\Delta H_A^{ab}}{AN^*} = K_A \cdot \frac{DN}{AN^*} + K_B \quad (3.4.12)$$

ahol AN^* a van der Waals adalékkal korrigált akceptor szám. Nagyon sok tanulmány használja a sav és bázis állandók meghatározásához az adszorpciós szabad entalpiaváltozást (ΔG_A^{ab}) az adszorpciós entalpiaváltozás helyett (ΔH_A^{ab}), mivel a lineáris kapcsolat van a kettő között [51,59,93,94]. Ebben az esetben nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy a meghatározott sav és bázis állandók csak a mérési hőmérsékletre vagy egy nagyon szűk hőmérséklet tartományban érvényesek [93,96].

A felületi tulajdonságok jelentős szerepet játszanak többkomponensű rendszereknél. Például, a heterogén polimer rendszerek (kompozitok) tulajdonságait jelentősen befolyásolják a határfelületi kölcsönhatások és a szerkezet. Direkt módszer nem létezik a kölcsönhatás erősségének meghatározására, általában modelleket használnak a becslésre. A töltőanyag szemcséinek aggregációja jelentősen csökkenti a kompozit törési ellenállását és ütésállóságát [82]. A töltőanyag felületének kezelésével elérhető a töltőanyag felületi energiájának, a reverzibilis adhéziós munkának a csökkenése. Ezáltal gyengül a részecske-részecske kölcsönhatás, elkerülhető a kis szemcsék aggregációja, így csökkenthető a kompozitban az

aggregáció mértéke, ennek következtében pedig homogénebb eloszlás, egyenletesebb szerkezet valósítható meg, és javul a kompozit törési ellenállása és ütésállósága. A polimer kompozitokban az erősítőanyag és a mátrix közötti erős kölcsönhatás elengedhetetlen a mechanikai tulajdonságok javítása érdekében, viszont a komponensek eltérő kémiai összetétele miatt korlátozott az összeférhetőségük. Ezt javítani úgynevezett kapcsoló ágensekkel lehet, amelyek kémiai szerkezetükből adódóan a kompozit mindkét komponenséhez képesek kapcsolódni, úgynevezett „kémiai hidat” kialakítani [109]. Manapság egyre elterjedtebb a töltőanyagok, vagy erősítőanyagok felületi jellemzőinek meghatározása inverz gázkromatográfiával, és az így meghatározott felületi energiákból a kölcsönhatás erőssége becsülhető.

3.5. Adszorpciós termodinamikai paraméterek meghatározása végtelen hígításban

Az adszorpciós mérések során különböző térfogatú mintákat injektáltunk a teszt anyagokból az adszorbensre. Ha a csúcs alatti területeket a fajlagos retenciós térfogatok függvényében ábrázoljuk, akkor a végtelen hígításhoz tartozó V_g^0 érték extrapolációval meghatározható.

Az alkil-aromás szénhidrogének Henry adszorpciós együtthatóját a különböző hőmérsékleten mért végtelen hígítási specifikus retenciós térfogatokból számítottam az alábbi egyenlettel,

$$k_h = \frac{V_g^0}{RT}, \quad (3.5.1)$$

ahol R az egyetemes gáz állandó.

Az így kapott V_g^0 értékekből az alábbi egyenlettel az adszorpciós szabad entalpiaváltozás értéke végtelen hígításban kiszámítható [53,55,59].

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{V_g^0 p_0}{S \pi_0} \right), \quad (3.5.2)$$

ahol R az egyetemes gáz állandó (8,314 [Nm/Kmol]), T a mérési hőmérséklet, S a fajlagos felülete az adszorbensnek, V_g^0 a fajlagos retenciós térfogat, p_0 a teszt anyag normálállapotú gőznyomása (101,3 kPa = 1 atm) és π_0 a referencia két-dimenziós felület nyomása, ami normálállapotban tetszőleges. A javasolt érték normál referencia állapotban Boer szerint 0,338 mJ/m² [60]. A teszt anyag adszorpciós hője végtelen hígításban (vagy nulla felületi borítottság esetén) a V_g^0 hőmérséklet változásából meghatározható

$$\Delta H^0 = -R \frac{d \ln V_g^0}{d(1/T)} \quad (3.5.3)$$

Mivel ΔH^0 kis hőmérséklet-tartományban hőmérséklettől függetlennek tekinthető, a Gibbs-Helmholtz egyenlet lineáris kapcsolatot teremt a ΔG^0 és a ΔH^0 között [51,59]. Ennek következtében a teszt anyag adszorpciós fajlagos entrópia változása végtelen hígításban az alábbi egyenlettel számítható

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0. \quad (3.5.4)$$

3.6. Adszorpciós izoterma számítása

Az adszorpciós izotermák meghatározásánál az alábbi összefüggéseket használtuk. Az adszorbátum gázfázisbeli parciális nyomását a 3.6.1 egyenlettel számítottuk ki (Kiselev és Yashin módszere [61])

$$p = \frac{n_m R T h_p}{\dot{V} A_p}, \quad (3.6.1)$$

ahol p a parciális nyomás, n_m az elinjektált anyagmennyiség, h_p a kromatográfiás csúcs magassága (mV), \dot{V} a mozgófázis áramlási sebessége és A_p a csúcs alatti terület.

Az adszorpciós izotermák pontjait úgy határoztam meg, hogy a nettó retenciós térfogat (V_N) értékek alapján kiszámítottuk az adszorbeált anyag mennyiségét

$$n = \frac{1}{wRT} \int_0^p V_N dp, \quad (3.6.2)$$

ahol n az egységnyi tömegű adszorbens által megkötött anyag mennyisége, w az állófázis tömege és V_N a nettó retenciós térfogat.

Az így számított 'n', 'p' értékeket a mérési hőmérsékleteken ábrázolva megkaptam az izotermákat.

Az úgynevezett 'tailing'-et kinetikai hatások okozzák, ezt először Giddings és Eyring 1955-ben magyarázták kísérleti adatokkal. Giddings és Eyring által javasolt kinetikai mechanizmus a következő. Két (vagy több) különböző jellegű adszorpciós helyek vannak az adszorbensen. Az egyik ezek közül az úgynevezett normál adszorpciós hely, a gyors kicserélődés jellemzi, amely a kromatográfiás fő hatásért felelős. Feltételezik, hogy egy másik típusú hely is létezik, amely a kromatográfiás csúcsban az úgynevezett tailing hatást okozza, amely viszonylag

ritka, kevesebb és lassú deszorpciós hatás jellemzi [62,63]. A szilárd anyagok többségének felülete (adszorbens) nem homogén energetikailag. A diszperziós felületi energia változása a felületi borítottság függvényében is ezt igazolja. A Langmuir elmélet azonban többek között azt feltételezi, hogy az aktív helyek energetikailag egyenértékűek [64]. Ha figyelembe vesszük Giddings és Eyring elméletét, az egyszeres Langmuir izoterma helyett a bi-Langmuir izoterma alkalmazásával a mért adszorpciós izotermák jobban leírhatók.

A számított (n,p,T) izoterma-pontokra hőmérsékletfüggő paraméterekkel rendelkező, négy paraméteres Langmuir (3.6.3) vagy a nyolc paraméteres bi-Langmuir adszorpciós modell egyenletet (3.6.4) illesztettünk.

Négy paraméteres egyenlet:

$$n = \frac{(c * T + d) * (\exp(a/T) / (\sqrt{b * T})) * p}{1 + (\exp(a/T) / (\sqrt{b * T})) * p} \quad (3.6.3)$$

Nyolc paraméteres egyenlet:

$$n = \frac{(c * T + d) * (\exp(a/T) / (\sqrt{b * T})) * p}{1 + (\exp(a/T) / (\sqrt{b * T})) * p} + \frac{(g * T + h) * (\exp(e/T) / (\sqrt{f * T})) * p}{1 + (\exp(e/T) / (\sqrt{f * T})) * p} \quad , \quad (3.6.4)$$

ahol n az egységnyi tömegű adszorbens által adszorbeált anyag mennyisége, p a parciális nyomás és a, b, c, d, e, f, g, h illesztendő paraméterek.

Munkám során aromás szénhidrogének adszorpcióját vizsgáltam DAY zeolit adszorbensen, és illatanyagok adszorpcióját standard pamut felületen. Az aromás szénhidrogének veszélyes szerves szennyező anyagok az atmoszférában. A BTEX gyűjtő néven ismert aromás szénhidrogének (benzol, toluol, etil-benzol és a xilolok) ártalmasak a környezetre és az emberi egészségre egyaránt. A szintetikus hidrofób porózus szervesetlen anyagokat széles körben használják adszorbensként és katalizátorként illékony szerves vegyületek (Volatile Organics Compounds – VOCs) katalitikus oxidációjában [65,66]. A DAY zeolitokat, speciális tulajdonságaiknak köszönhetően sűrűn alkalmazzák, mint adszorbens gáztisztításban, szerves oldószer gőzök megkötésénél, és mint katalizátort szénhidrogének krakkolásánál [67]. Gyúlékonyságuk, nagy hő és kémiai stabilitásuk következtében a DAY zeolitokat sokkal könnyebb regenerálni, mint az aktív szén adszorbent, és alacsonyabb a fajlagos energia költsége, így az alumínium szegény Y-zeolit egy érdekes alternatíva lehet az aktív szén helyett [68]. A DAY zeolit adszorpciós képességét már többen is vizsgálták, Lee és munkatársai az

aceton és toluol adszorpcióját tanulmányozták alumínium szegény Y-zeoliton térfogatos módszerrel, és leírták az adszorpciós egyensúlyokat a Langmuir egyenlet hőmérsékletfüggő formájával [68]. Ryu és munkatársai a toluol és benzingőzők adszorpciós egyensúlyát mérték DAY zeoliton statikus térfogatos módszerrel 298-378K hőmérséklet tartományban. A metil-etil-keton, toluol és 1,4-dioxán alkotta egy és kétkomponensű gázok adszorpciós egyensúlyát mérték térfogatos módszerrel, nagy szilíciumdioxid tartalmú és alumínium szegény Fajusite Y és ZSM-5 zeoliton [69]. Lin és Deng [70] gravimetriásan meghatározták a DAY zeolit SO₂ szorpciós kapacitását és kinetikáját, az adszorpciós izoterma modellezéséhez Langmuir korrelációt használtak. A vízgőz adszorpciós egyensúlyára vonatkozó adatokat DAY zeoliton Kim és munkatársai közölték le 25-100°C hőmérséklet tartományban [71]. Az alumínium szegény zeolitok hatékony adszorbensek szerves anyagok eltávolítására még nedves levegőből is vagy vizes oldatokból [72]. A növekvő hidrofóbitás okozta ionos helyek csökkenésével javul a szacharidok kromatográfiás elválasztása kevesebb alumíniumot tartalmazó Y-zeolit használatánál [73]. El Brihi és munkatársai toluol, m-xilol és n-butil-acetát adszorpciós egyensúlyi adatait publikáltak Wessalith DAY F20 zeoliton 25-55°C-ig, amit statikus gravimetriás és dinamikus módszerekkel határoztak meg. Bemutatták a Langmuir, Freundlich, Tóth és Dubini egyenletek alkalmazhatóságát diszkrét izotermák modellezésére. A szerzők a kísérleti adatokat a 90-100% telítési tartományban határozták meg, kívül a Henry tartományon [74,75].

Az inverz gázkromatográfiának van néhány előnye a statikus módszerekkel szemben, ezért széles körben használják adszorpciós és katalitikus reakciók vizsgálatára. Díaz és munkatársai [76-78] különböző zeolitokon szerves anyagok adszorpciós paramétereit határozták meg inverz gázkromatográfiával. Choudhary és munkatársai gázkromatográfiával a benzol, toluol, p-xilol és mesitilén adszorpciós izotermáit vizsgálták nagy szilíciumdioxid tartalmú MCM-41 adszorbensen különböző hőmérsékleteken, és a Freundlich adszorpciós modellt használták a kísérleti adataik kiértékelésénél [79].

Mindezen törekvések ellenére nincs olyan szisztematikus tanulmány, amely a Henry állandót és az adszorpciós-deszorpciós izotermákat hasonlítaná össze alkil-aromások esetében alumínium szegény zeoliton magas hőmérsékleten. A Henry állandó és az adszorpciós izotermák szükségesek a katalizátorok és adszorbensek szelektivitásának és az adszorpció hatékonyságának megítéléséhez. Továbbá gyakran a Henry adszorpciós állandóval és adszorpciós adatokkal jellemzik az elválasztás teljesítményét kis felületi borítottság esetén [80].

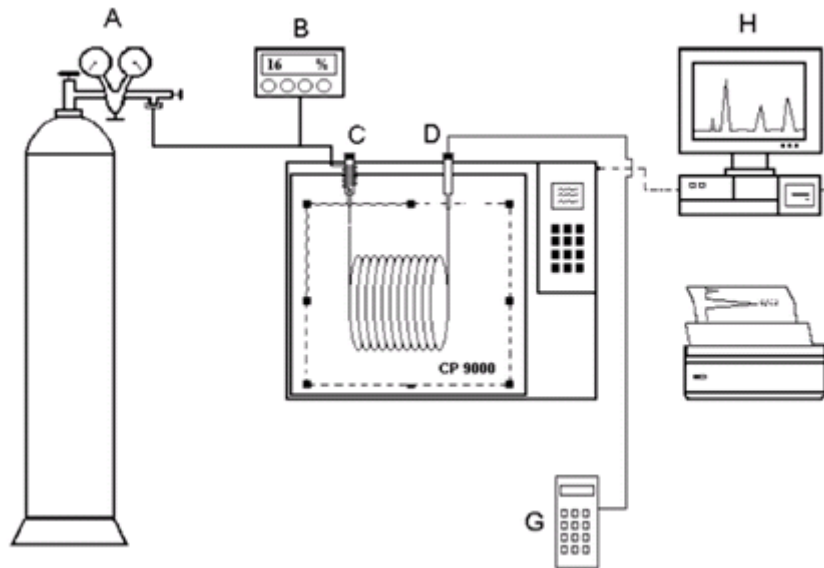
4. Kísérleti rész

4.1. Fázisegyensúlyi tulajdonságok meghatározása szolvatációs paraméterek felhasználásával

Napjainkban egyre inkább elterjedt a számítógépes kémia, és a mérések helyét átveszik a különböző becslési és szimulációs módszerek. A kísérletek időigényesek, drágák és sok vegyszert igényelnek, ellenben a számítási módszerek gyorsak és olcsóbbak. Emellett kozmetikai anyagok tesztelésénél, fejlesztésénél, katonai célokból, és főleg új gyógyszerek fejlesztésénél használt megoszlási hányadosok (ilyen a vér/agy, különböző emberi szövet/levegő megoszlási hányados) meghatározása során állatkísérleteket végeznek. A tudomány nagy hangsúlyt fektet arra, hogy e kísérleteket helyettesíthessék számítási és becslési módszerekkel. Olyan kutatások kerültek előtérbe, amelyekkel megoldást találhatnak erre a problémára. A cél olyan számítási modellek (QSPR, QSAR, LSER, ANN) kidolgozása, amellyel a kísérletekhez hasonló pontossággal becsülhetők e fázis egyensúlyi paraméterek.

4.1.1. A készülék és a mérések bemutatása

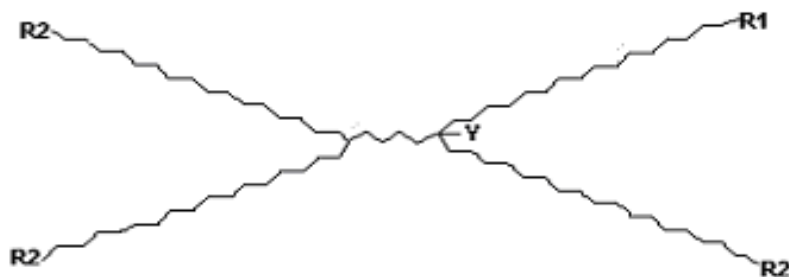
A méréseimhez használt mérőberendezés vázlata az 4.1/1 ábrán látható. A mérőműszer központi eleme egy CP9000 (Chrompack) gázkromatográfias készülék, amely két injektorral és két lángionizációs detektorral (FID) van felszerelve. A FID működése azon alapszik, hogy a tiszta hidrogénláng – akár oxigénnel, akár levegővel táplálva – gyakorlatilag nem vezeti az elektromosságot. Igen kis mennyiségű illékony szénvegyületet adva azonban a hidrogénhez, ugrásszerűen nagymértékű ionizáció lép fel, és a láng környezetében elhelyezett elektródokat bizonyos polarizáló feszültség alá helyezve, az ionáram jól mérhető.



4.1/1. ábra: A kapilláris GC felépítése

Vivőgázként nagy tisztaságú héliumot (6,0 Messer Griesheim) alkalmaztam, amely áramát áramlás-szabályzóval szabályoztam (Brooks 5850 EM) és értékét szappanbuborékos áramlásmérővel mértem meg. Az általunk használt kapilláris oszlopok esetében a meghatározott áramlási sebesség, az oszlop átmérő és az alkalmazott vivőgáz függvényében, 0,7-0,9 ml/min volt. A FID detektorjeleit egy adatfeldolgozó szoftver (Chromeleon, egy UCI-n keresztül) gyűjtötte össze és értékelte ki. A holtidőt metánnal határoztam meg.

Az állófázisok elágazó szénláncú paraffin (C78) és származékai (4.1/2. ábra) voltak, ahol a paraffin egyik etil-csoportját, vagy mind a négyet, különböző funkciós csoportok helyettesítik (T4.1.1 táblázat).



4.1/2. ábra: A C78 állófázis-család szerkezeti képlete

T4.1.1 táblázat: állófázisok etil-csoportját helyettesítő funkciós csoportok

Állófázis	Y	R1	R2
C78	H	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
TTF	H	CH ₂ CF ₃	CH ₂ CF ₃
POH	H	CH ₂ OH	CH ₂ CH ₃
PSH	H	CH ₂ SH	CH ₂ CH ₃
PCN	H	CH ₂ CN	CH ₂ CH ₃
MTF	H	CH ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
TMO	H	OCH ₃	OCH ₃
PCI	H	CH ₂ Cl	CH ₂ CH ₃

Az oldószereket Kováts professzor munkatársai szintetizálták [5,6]. Az előnyük, hogy izolált funkciós csoportjuk és az oldott anyag kölcsönhatása tisztán mérhető. Az állófázisok tisztaságát ¹³C és ¹H NMR spektroszkópiával ellenőrizték. Az állófázisokat dr. Juvancz Zoltán (VITUKI Rt.) dinamikai módszerrel vitte fel a kapilláris falára kb. 0,3 μm vastagságban.

A vizsgált anyagok különböző funkciós csoportokat tartalmazó vegyületek (alkánok, alkének, alkinek, éterek, 1-alkoholok, 2-alkoholok, 2-metil-2-alkoholok, haloalkánok, 1-nitroalkánok, aldehidek, 1-acetoxialkánok, aromások, ciklo-alkánok, 1-thiolok, alkilpiridinek, illatanyagok). A vizsgált minta mennyisége minden esetben 0,1 μl volt metán gázban elpárologtatva. A gázáram megosztásáról (1:10) a mérő oszlophoz csatlakoztatott mellékág gondoskodik. A méréseket öt különböző hőmérsékleten (100 °C, 115 °C, 130 °C, 145 °C, 160 °C) végeztem el, mindegyik állófázis esetében. A méréseket mindig a n-alkán homológ-sor injektálásával kezdtem, mivel a számításokhoz szükség van a n-alkánok nettó retenciós idejére.

A kapilláris oszlopok segítségével nyert retenciós indexekből és a n-alkánok töltött oszlopon mért standard kémiai potenciál különbségéből standard kémiai potenciál különbséget számoltam a teszt-anyagokra a (3.2.2) egyenlet szerint. A számításhoz felhasznált n-alkánok töltött oszlopon mért standard kémiai potenciál különbség értékeit az irodalomból vett [23] Kirchhoff-egyenlet paramétereinek ismeretében számoltam ki. A kapott abszorpciós paramétereket, az oldószerek (alkalmazott állófázisok) és a gázfázis közötti megoszlásra jellemző standard kémiai potenciál különbségeket alkalmaztam az LSER egyenlet független

változóiként, a függő változók a gőznyomás logaritmusai és az oliva-olaj/levegő megoszlási hányados adott vegyületre vonatkozó irodalmi kísérleti értékei voltak.

4.1.2 Eredmények

A modellegyenletek felállításához használt adatbázisok, amelyek a függő és független változók adathalmazára, a disszertációhoz csatolt elektronikus adathordozón találhatóak.

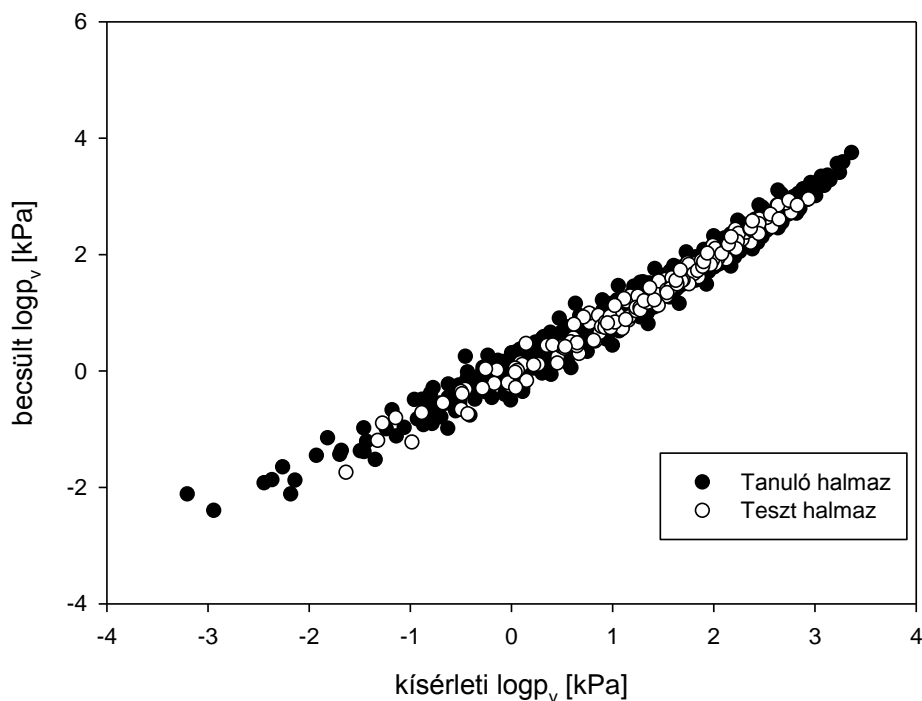
A LSER egyenletek felállításához az Excel Analyzer nevű kiegészítő eszköztárát használtam. A program lineáris regresszió analízist végez, a legkisebb négyzetek módszerével egyenest illeszt az adatpontok halmazára. A megfelelő pontosságú egyenlet felállításához nem feltétlen volt szükség mind a 10 állófázison mért retenciós adatra. A szükséges független változók kiválasztása során a program által megadott korrigált R^2 és a p-értékeket vettem figyelembe. Adott független változó esetén a legnagyobb korrigált R^2 -et adó egyenletet javasolt használni. Így a gőznyomás becslésére szolgáló LSER egyenlet megalkotásánál 7 különböző állófázison (sp) meghatározott standard kémiai potenciál különbséget ($\Delta\mu_{sp}$) használtam. A regresszióban használt anyagok különböző funkciós csoportokat tartalmaztak. A kísérleti gőznyomás értékeket irodalomból vettem (TRC VP) [117]. A hőmérséklet tartomány 20-160°C volt. A felállított LSER egyenlet

$$\log p_v^t [kPa] = 2,73 + 1,64E-4 * \Delta\mu_{C78}^t + 5,33E-4 * \Delta\mu_{MTF}^t - 2,0E-4 * \Delta\mu_{PCI}^t - 1,3E-4 * \Delta\mu_{PCN}^t - 5,4E-5 * \Delta\mu_{POH}^t - 2,2E-3 * \Delta\mu_{PSH}^t + 4,2E-4 * \Delta\mu_{TMO}^t \quad (4.1.1)$$

T4.1.2 táblázat: A regresszió jellemzői

	N [db] vizsgált anyagok száma	R^2	Standard hiba log egységben
tanuló halmaz	104	0,975	0,175
teszt halmaz	20	0,975	0,157

Az irodalomból vett kísérleti értékek és az egyenlettel számított gőznyomás értékek összehasonlítása a tanuló és teszt halmaz esetében a 4.1/3 ábrán látható. Megállapítható, hogy a (4.1.1.) egyenlettel kellő pontossággal számítható a gőznyomás.

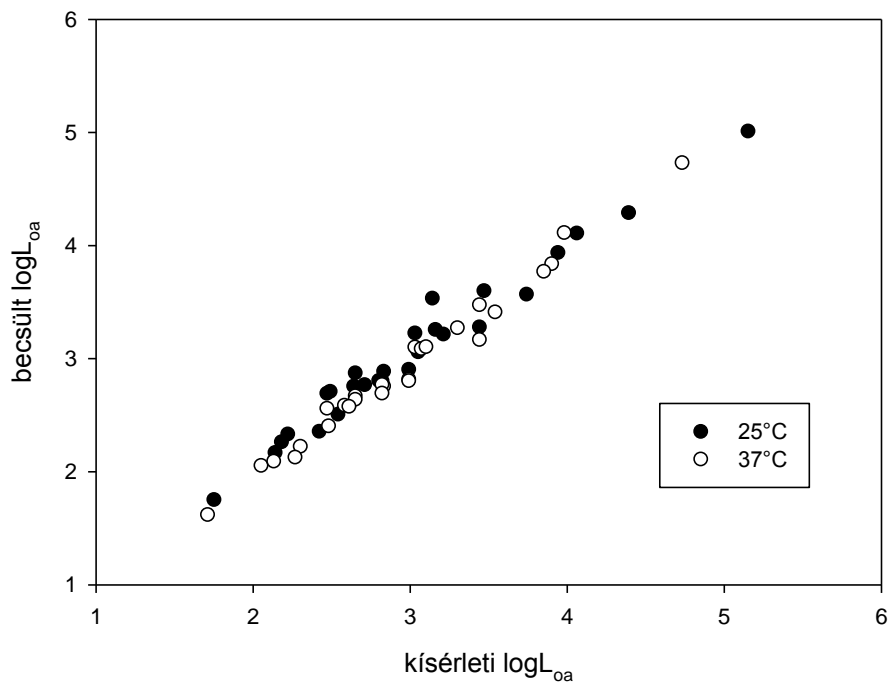


4.1/3 ábra: A kísérleti és számított gőznyomás értékek összehasonlítása

Az olívaolaj/levegő megoszlási hányados (L_{oa}) esetében az LSER egyenlet felírásához 7 különböző állófázison mért standard kémiai potenciál különbséget, és 54 különböző funkciós csoportokkal rendelkező anyag két hőmérsékleten meghatározott megoszlási hányadosát használtam, mely értékeket az irodalomból vettem [91]. A felírt LSER egyenlet az L_{oa} számítására a következő.

$$\begin{aligned} \log L_{oa}^t = & 1.65 - 1.70E - 4 \cdot \Delta\mu_{C78}^t + 8.43E - 4 \cdot \Delta\mu_{MMO}^t + 6.40E - 4 \cdot \Delta\mu_{MTF}^t \\ & - 2.00E - 4 \cdot \Delta\mu_{TTF}^t + 3.48E - 4 \cdot \Delta\mu_{PCl}^t - 1.80E - 4 \cdot \Delta\mu_{SOH}^t - 6.10E - 4 \Delta\mu_{PCN}^t \end{aligned} \quad (4.1.2)$$

A számított és az irodalomból vett kísérleti L_{oa} értékek összehasonlítása a 4.1/4 ábrán látható.

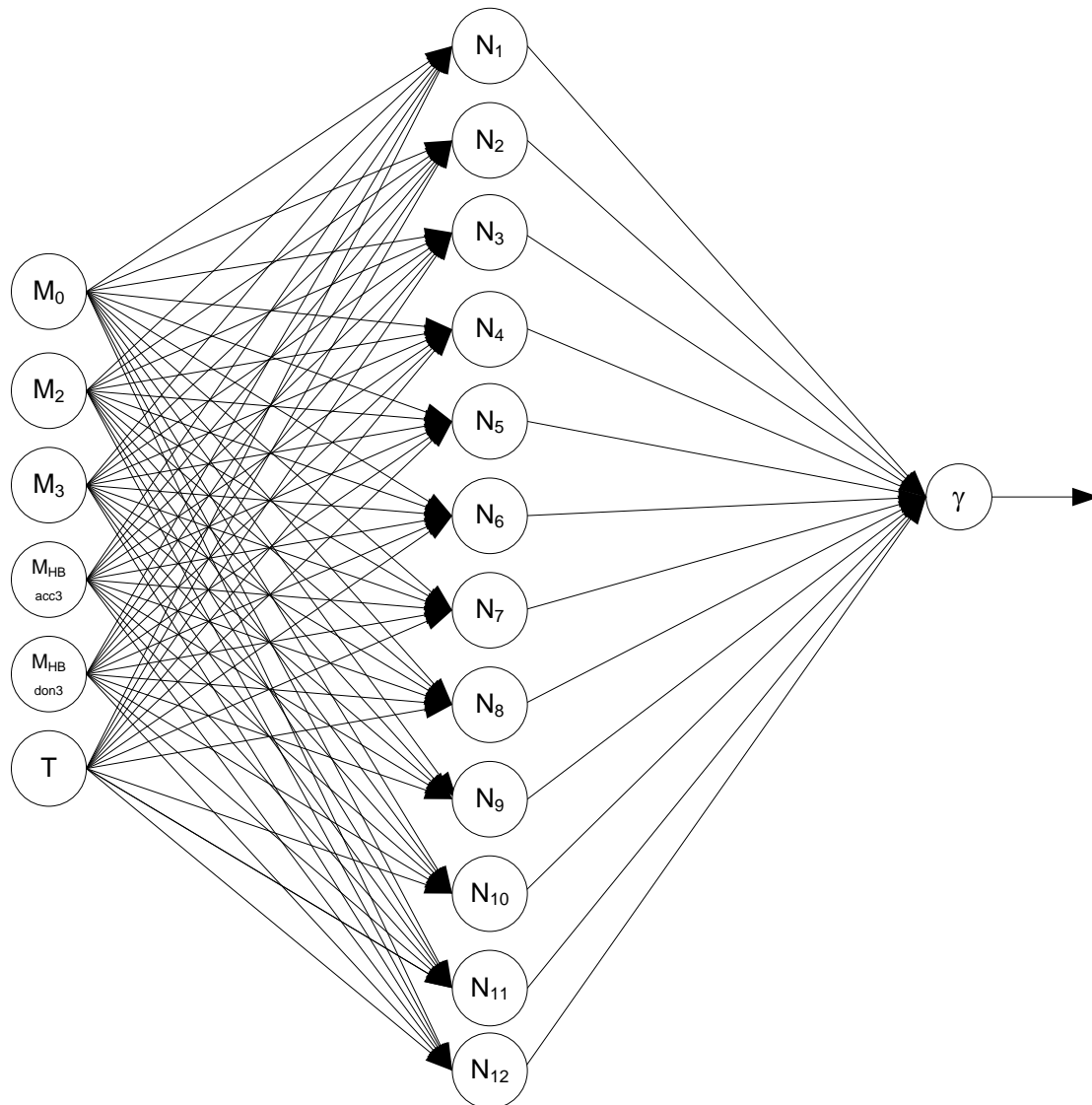


4.1/4 ábra: A kísérleti és számított olívaolaj/levegő megoszlási hányados értékek összehasonlítása

A adatok alapján megállapítható, hogy a vizsgált paraméterek jól, kellő pontossággal becsülhetők az egyszerűen, gyorsan és pontosan mérhető gázkromatográfias adatokból. A felállított egyenletek alkalmasak a gőznyomás, és az olíva-olaj/levegő megoszlási hányados meghatározására.

A folyadékok hőmérsékletfüggő felületi feszültségének leírására mesterséges neurális hálózatokat (ANN) alkalmaztam, mivel a lineáris modell nem bizonyult elfogadható pontosságúnak. A sokféle nem-lineáris modell helyett azért választottam az ANN-t, mert nem állt rendelkezésre olyan konzisztens elméleti modell, amely alapján ki lehetett volna választani a megfelelő nem-lineáris modellt. Bár mind a heurisztikus, mind a találgatások módszer (trial-error problem solving) bevett gyakorlat a modell-választásnál, szakmailag sokkal inkább megalapozottnak véltem, ha a modell-definiálás feladatát az idegsejtek egyszerűsített modelljeire épülő hálózat alkalmazásával helyettesítem, ami már egy bizonyított [113,114, 115, 116] regressziós módszer.

Független változóként ebben az esetben a COSMOtherm program csomaggal számított molekuláris jellemzőket használtam, mégpedig a program alkotója, Andreas Klamt által javasolt 5 σ -momentumot (M_0 , M_2 , M_3 , M_{HBacc3} , M_{HBdon3}). A nem-lineáris modell felállításához a MATLAB 7.11.0.584 (R2010b) verzióját [111] használtam. A tanuló, validációs és teszt halmazhoz használt felületi feszültség adatokat J. Jasper adatbázisa szolgáltatta, amely közel 2200 folyadék különböző hőmérsékleten mért γ_1 adatait tartalmazza [98]. A végső ANN 12 neuronból épült fel a rejtett rétegben, a neurális hálózat felépítését a 4.1/5 ábra szemlélteti.



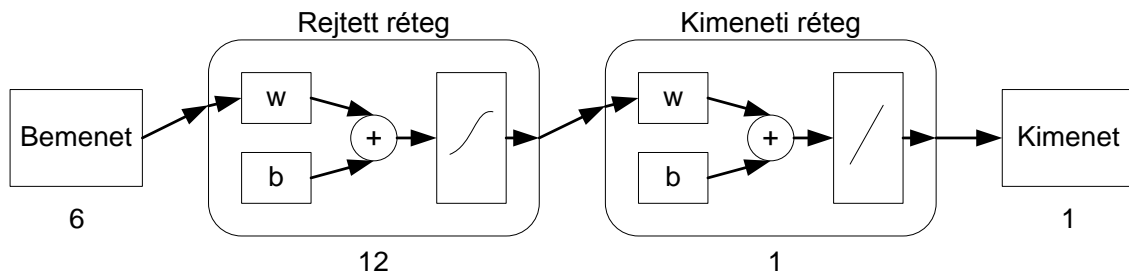
4.1/5 ábra: A folyadék hőmérsékletfüggő felületi feszültségének becslésére szolgáló neurális hálózat topológiája

A modellhez a neuronok átviteli függvényét kellett a következő lépésben meghatározni, amely vizsgálat eredményeit a következő táblázat (T4.1.3 táblázat) tartalmazza, és jól látható, hogy legjobb eredményt tangens hiperbolikus átviteli függvény esetén kaptam.

T4.1.3 táblázat: A rejtett rétegbeli neuronokban lévő átviteli függvény kiválasztása

	R^2 (tanítás)	R^2 (validálás)	R^2 (teszt)
Tangens hiperbolikus	0,9649	0,9471	0,9628
Lineáris	0,5048	0,4977	0,4815
Logisztikus	0,9635	0,9361	0,9584

A 4.1/6 ábrán látható az optimált neurális hálózat egyszerűsített ábrája.



4.1/6 ábra: A folyadék hőmérsékletfüggő felületi feszültségének becslésére szolgáló mesterséges neurális hálózat egyszerűsített ábrája (MATLAB ábra)

A Matlab több algoritmus használatát teszi lehetővé, így az átviteli függvény kiválasztása után a megfelelő tanítási algoritmust határoztam meg. A vizsgálat eredményét a következő táblázat (T4.1.4. Táblázat) foglalja össze, és az eredményekből jól látható, hogy a Levenberg-Marquardt legkisebb négyzetek módszerén alapuló tanítási algoritmus (trainlm) bizonyult jobbnak, a regressziós együttható alapján.

T4.1.4 táblázat: A mesterséges neurális hálózat tanítására használt algoritmusok összehasonlítása

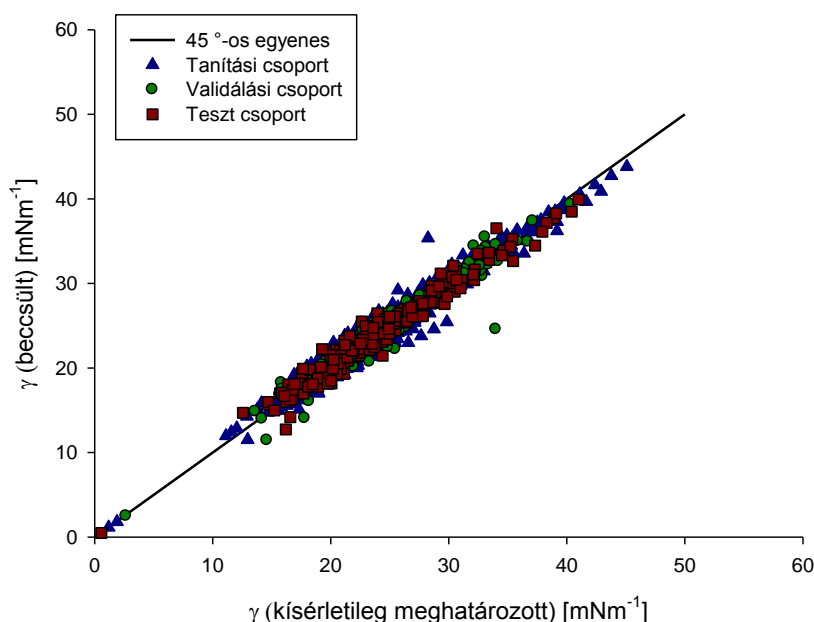
	R^2 (tanítás)	R^2 (validálás)	R^2 (teszt)
traincgp	0,8173	0,8173	0,7991
traincgf	0,8074	0,8282	0,7947
traincgb	0,8349	0,8436	0,8318
trainlm	0,9831	0,9657	0,9802

A T4.1.5 táblázat az optimalizált hálózat R^2 és standard hiba értékeit tartalmazza, a különböző halmazok esetében. Megállapítható, hogy a tanításnál, a validálásnál és a tesztelésnél kapott korrelációs együttható értékek magasak és a standard hiba értéke is kicsi, ami a modell megbízhatóságát igazolja.

T4.1.5 táblázat: Az optimalizált mesterséges neurális hálózat R^2 és SD értékei

	R^2	SD
Tanítás	0,97	0,66
Validálás	0,95	0,72
Tesztelés	0,96	0,81

Az irodalomból vett és hálózattal számított felületi feszültségek értékeinek összehasonlítását mind a tanuló, mind a validációs halmazra a 4.1/7 ábra szemlélteti. Jól látható, hogy a felállított modell, és az alkalmazott molekuláris jellemzők alkalmasak a folyadékok hőmérsékletfüggő felületi feszültségének számítására.



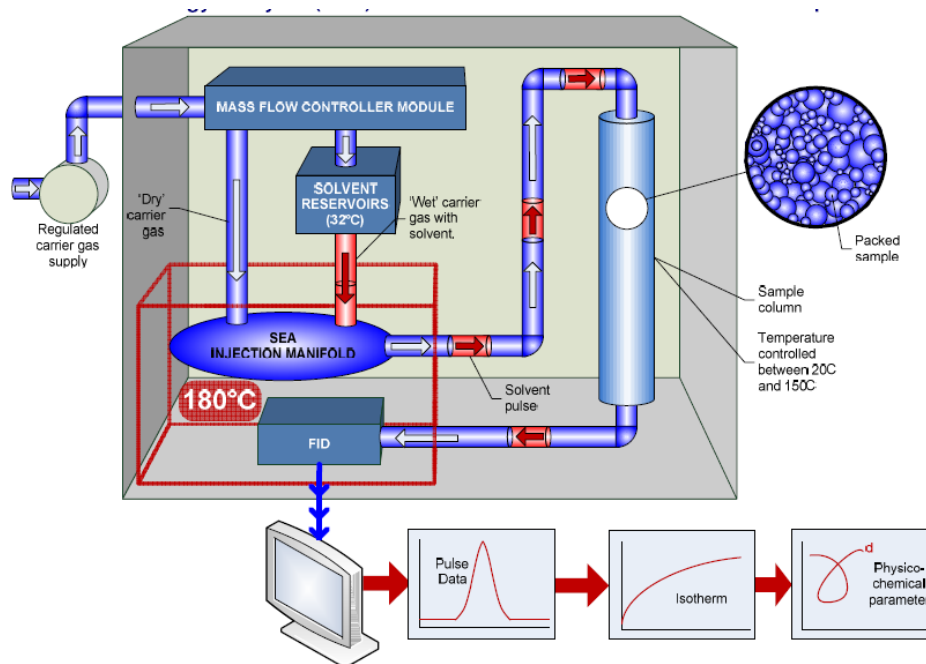
4.1/7 ábra: A becsült felületi feszültségek, a kísérleti adatok függvényében a tanuló, a validációs és a teszt halmaz esetében

4.2. Felületi tulajdonságok meghatározása

4.2.1. A mérőberendezés ismertetése

A felületi jellemzők vizsgálatára az egyik dinamikus fejlődő módszer az inverz gázkromatográfia. Az inverz gázkromatográfia lényege, hogy ismervén az elinjektált teszt anyagot, és annak mennyiségét, az állófázis felületi tulajdonságait vizsgálhatjuk, illetve a minta és a felület közötti kölcsönhatások erősségét is meghatározhatjuk.

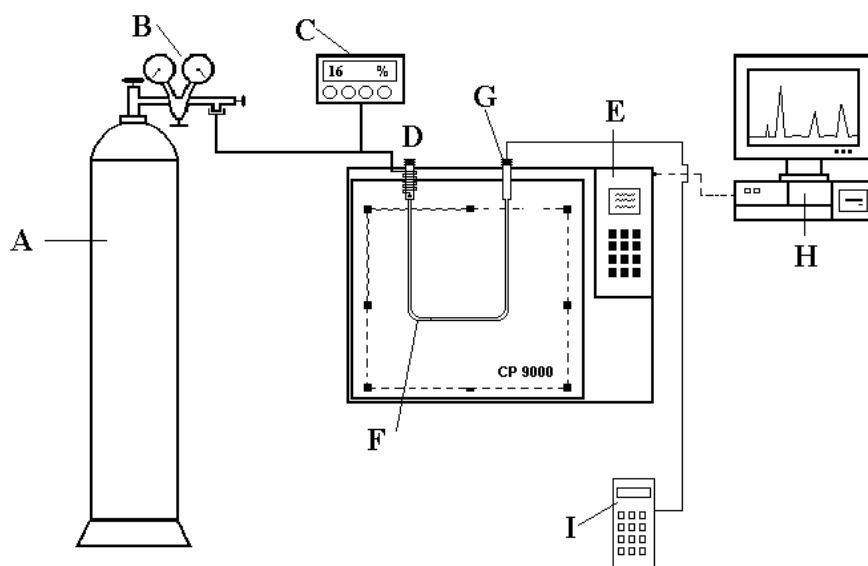
A szén nanocső és a pamut esetében a felületi tulajdonságok meghatározására alkalmazott készülék egy új generációs inverz gázkromatográf (SEA-IGC: Surface Energy Analyzer – Inverse Gas Chromatography) volt, amelyet az SMS (Surface Measurement System, UK) gyártott (4.2/1 ábra). A készülék üzemeltetési hőmérséklete tartománya 20-150 °C. A készülékbe két üveg oszlop helyezhető el, amelyek hosszúsága 30 centiméter és belső átmérőjük 0,2; 0,3 és 0,4 milliméter lehet. Vivőgázként nagy tisztaságú héliumot, holt-idő markerként metánt használtunk. Az áramlási sebesség 10 ml/min volt. Az áramlási sebességek szabályozása számítógép által vezérelt precíziós tömeg áram szabályzókkal történt. A felületi jellemzők meghatározáshoz használt anyagok (n-hexán, n-heptán, n-oktán, n-nonán, n-dekán, etanol, etil-acetát, aceton, di-klórmetán, acetonitril) mind analitikai tisztaságúak voltak, melyeket a Sigma-Aldrich Kft.-től rendeltünk.



4.2/1 ábra: Az alkalmazott SEA-IGC készülék és mérési módszer sematikus ábrája

A méréseket az SMS által kifejlesztett Cirrus – SEA Control Software segítségével vezéreltük. Az eredmények kiértékelését részben az SMS által kifejlesztett Cirrus Plus –SEA Analysis Software felhasználásával végeztük el.

A kaolinit és a zeolit felületi tulajdonságainak meghatározására alkalmazott készülék egy Chrompack CP9000 típusú gázkromatográf volt. A kaolinit szemcsék eltömítették a SEA-nál alkalmazott oszlop végén lévő üvegfrített, így az oszlopban a nyomás elérte a kritikus értéket, emiatt a vivőgáz áramlási sebességet sem tudta a készülék stabilan tartani, ezért volt szükség egy másik készüléken elvégezni a méréseket. A zeolit nagyon jó adszorbens révén, 150 °C-nál (Sea maximális mérési hőmérséklete) magasabb hőmérsékleten tudtuk meghatározni a felületi tulajdonságait. A mérőberendezés vázlatja a 4.2/2 ábrán látható. A készülék hővezető képesség mérő detektorral volt felszerelve, így a holtidő meghatározására neont használtunk. Vivőgázként 5.0 tisztaságú héliumot alkalmaztunk. Az áramlásokat BROOKS típusú áramlás szabályzóval állítottuk be. Mértük az oszlop nyomásesését is.



4.2/2 ábra. A CP 9000 inverz gázkromatográf elvi felépítése

Az injektáláshoz mikro fecskendő-t használtam, az injektálás manuálisan történt, az elinjektált teszt anyagok mennyisége 0,5 mikroliter volt. Az injektor közvetlenül a töltött

oszlophoz kapcsolódott. A méréshez üvegoszlopokat használtam, melynek belső átmérője 4 milliméter volt. Az oszlopok egy üveg-frittal voltak ellátva, amely megakadályozta, hogy az állófázis a mozgófázissal együtt a detektorba jusson. A kromatogramok felvételére a Chromeleon szoftvert használtuk. A kapott csúcsokat exportáltuk az adatgyűjtő szoftverből, és Matlab-ban megírt program segítségével számítottuk ki a csúcs tömegközéppontjához tartozó retenciós időt, amit a további számításainkhoz használtunk.

4.2.2. Vizsgált anyagok

Méréseim során a vizsgált anyagok kompozit alkotók (szén nanocső – CNT, polipropilén, kaolinit), zeolit és standard pamut voltak, amelyeket a következő fejezetben ismertetek.

4.2.2.1. Szén nanocső

A grafit szerkezetéhez a legközelebb a nanocsövek állnak. Szerkezetük egy feltekert grafit síkhoz hasonló. A nanocsövek fajtái [81]:

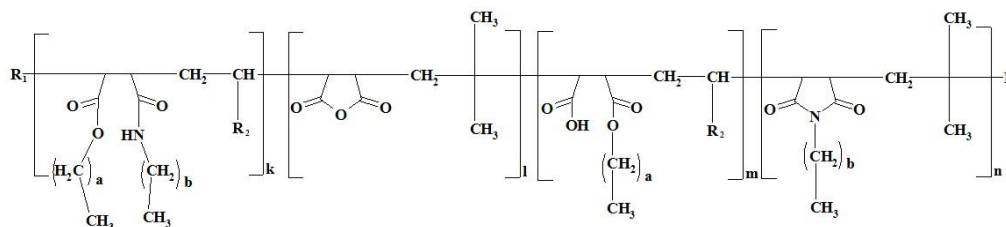
- egyes falú csövek: (single-wall nanotube – SWNT) átlagos átmérője 0,4-3 nanométerig terjed
- több falú csövek: (multi-wall nanotube – MWNT) több koncentrikus csőből állnak

A szén nanocsövek kiváló mechanikai és elektromos tulajdonságai ma már széles körben ismertek, polimer kompozitokban azonban még csak kevés esetben sikerült ezen jellemzőket kihasználni [82-84].

Szén nanocsövek esetén a kapcsoló ágensek alkalmazása az agglomerációs hajlam csökkentésében lehet elsősorban szerepe, mert gyengítik a részecske-részecske kölcsönhatást. A hagyományos kompatibilizáló adalékok, pl. MA-PO (maleinsav-anhidriddel ojtott poliolefin) típusú vegyületek hatékonysága kicsi, mert a polimeréhez közeli a molekulatömegük és nem tudnak erősen kötődni, mivel kevés a funkciós csoport a szén nanocső felületén [85]. A szén nanocsövek felületét olyan olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú kapcsoló ágensekkel kezelték, amelyek korábban szén- és üvegszálak felületének kezelésére, és ez által a kompozitok mechanikai tulajdonságainak javítására előnyösnek bizonyultak [86,87]. Azt vizsgáltuk, milyen összefüggés van a felületi tulajdonságok és a kapcsoló ágensek szerkezete, ezen belül a funkciós csoportok típusa között.

A többfalú szén nanocsöveket (MWCNT) a Pannon Egyetem Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszéken állították elő, a nanocsövek átmérője 30-40 nm volt, hosszúsága pedig μm -ben

mérhető. A felületkezeléshez a Pannon Egyetem MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén előállított olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú kapcsoló ágenseket (4.2/4. ábra) alkalmazták, amelyeknek főbb jellemzőit és összetételét a T4.2.1 táblázat tartalmazza.



4.2/4 ábra: Az olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú kapcsoló ágensek általános szerkezete (R_1 : alkil lánc olefin monomer hosszal; R_2 : alkil lánc R1-2 szén számmal; a, b: 2-21; k: 0,2-2; l: 1-7; m: 1-7 és n: 0,3-2)

A kapcsoló ágenseket szénhidrogén oldatból vitték fel a szén nanocső felületére, majd az oldószer eltávolítása után két óráig, 110 °C-on történő hőkezelést alkalmaztak.

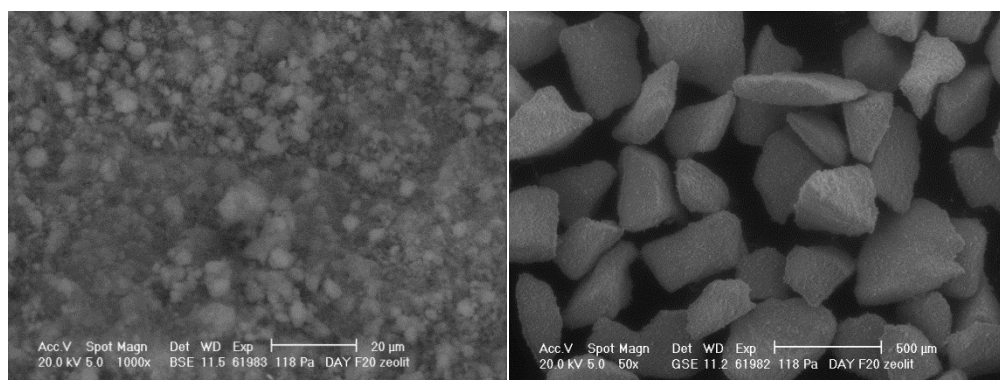
T4.2.1 Táblázat: A felületkezeléshez alkalmazott kapcsoló ágensek jellemzői

adalék jele	savszám mg KOH/g minta	elszappanosítási szám mg KOH/g minta	alkohol	amin	funkciós csoportok			
					anhidrid	félészter	észter-amid	imid
A1	7,9	104,8	dodekanol	n-butil-amin	+	-	+	+
A2	50,9	64,4	dodekanol	dodecil-amin	+	-	+	+
A3	24,4	116,3	hexadekanol	n-butil-amin	+	+	-	-
A4	27,8	127,8	dodekanol	n-butil-amin	+	+	+	+

Az adalékok esetében a különböző funkciós csoportok hatását kívántuk vizsgálni, ennek megfelelően a kapcsoló ágensek között volt olyan, amely nem tartalmazott fél-észter csoportokat (A1, illetve A2). Az A1 és az A2 adalékok között a funkciós csoportok arányában volt különbség. Előállítottak olyan szerkezetű adalékot (A4), amely anhidrid, fél-észter, észter-amid és imid funkciós csoportokat tartalmazott, illetve készült olyan kapcsoló ágens is (A3), amely csak az anhidrid és fél-észter funkciós csoportokat tartalmazta.

4.2.2.2. Zeolit

Az alkalmazott zeolit a Degussa Wessalith (ma már Evonik néven ismert) által gyártott alumínium szegény, regenerálható Y formájú zeolit, ami hőstabil szervesetlen adszorbens, jelentős felület/pórus jellemzőkkel, kiváló hidrofóbicitással és vegyi ellenállósággal bír savas közegben. A zeolit extrudált hengerekből állt, amelyek átmérője 2 mm és 2-4 mm hosszúak voltak. A zeolitot dörzsmozsárba aprítottuk és szitával méret szerint frakciókra választottuk. A méréseinkhez a 0,25-0,5 mm pórusátmérőjű frakciót használtuk. A zeolit morfológia vizsgálatát a Pannon Egyetem Anyagtudományi Intézetében végeztük el. A zeolit felületéről felvételeket készítettünk Philips XL30 ESEM típusú környezeti pásztázó elektronmikroszkóppal, amit a 4.2/5 összetett kép szemleltet. A zeolit elemanalízisét is elvégeztük egy EDAX típusú detektorral felszerelt energia diszperziós röntgen spektrométerrel (Energy Dispersive X-ray Spectrometry – EDS). Az elemanalízissel a zeolit szilícium/alumínium arányának a meghatározása volt a cél. A mérések alapján a szilícium/alumínium arány 25 volt, a mintában az elemek tömegszázalékos értékeinek arányából számítva.



4.2/5 kép: A pásztázó elektron mikroszkóppal készített felvételek az aprított zeolitról

A felvételek alapján elmondható, hogy a zeolit szemcsék szabálytalan formájúak, és éles végűek. A szemcsék felülete érdes, lehetséges, hogy az aprítás során a kisebb szemcsék rátapadtak a felületre. A zeolit fajlagos felületét és a mikropórusok térfogatát illetve átlagos átmérőjét a Micrometrics ASAP 2000 típusú készülékével határoztuk meg. Az alkalmazott gáz nitrogén volt. A fajlagos felületet a BET és Langmuir egyenlet felhasználásával is meghatároztuk. A két módszer között tapasztalt igen jelentős eltérést a módszerek közötti eltéréssel magyarázható, illetve hogy más-más nyomás tartományban alkalmazhatók. A makro- és mezopórusok térfogatát higany penetrációs méréssel határoztuk meg. A két mérés eredményeit felhasználva határoztam

meg az alábbi egyenlettel (4.2.1) az átlagos pórusátmérőt az összes pórustérfogat és a BET felület alapján.

$$D = \frac{4 * V_{\delta}}{A} \quad (4.2.1)$$

A nitrogén adszorpciós és a Hg penetrációs mérés során kapott eredményeket a T4.2.2 táblázat tartalmazza.

T4.2.2 táblázat: A zeolit felületi jellemzői

BET egyenlet alapján mért fajlagos felület	564,18 m ² /g
Langmuir egyenlet alapján a fajlagos felület	743,39 m ² /g
Mikropórus térfogat	0,23 cm ³ /g
Makro- és mezopórus térfogat	0,58 cm ³ /g
Jellemző mikropórus átmérő	3,8 nm
Teljes pórus térfogat	0,81 cm ³ /g
Átlagos pórus átmérő (4V/A _{BET})	5,71 nm
Átlagos pórus átmérő (4V/A _{Langmuir})	4,34 nm

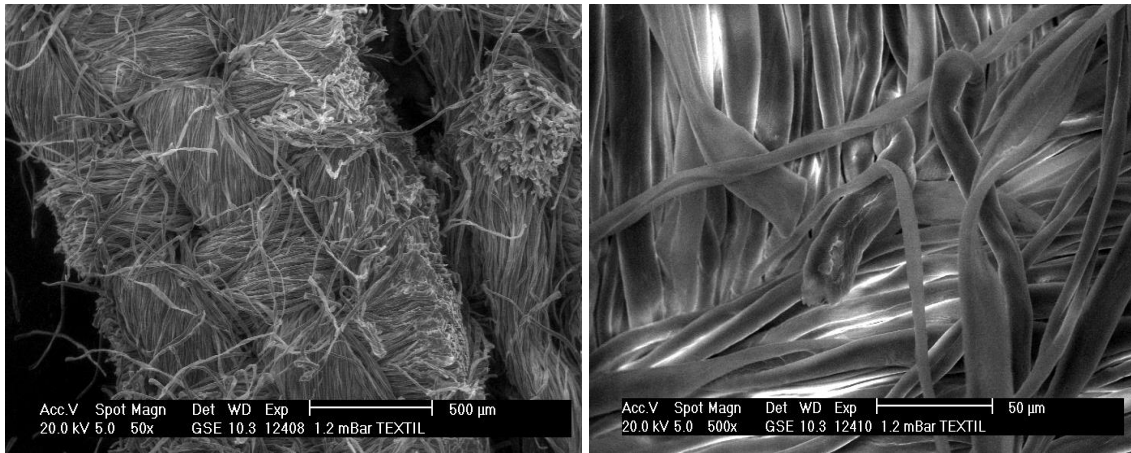
A zeolit regenerálható (inert gázzal történő vagy forró levegővel történő deszorpcióval), éghetetlen és termikusan stabil. Hidrofób karaktere miatt csak kis mértékben adszorbeálja a vizet.

4.2.2.3. Kaolinit

A kaolinit réteges, s a rétegek hidrogénhidakkal kötődnek egymáshoz. A rétegek közé, abból a célból, hogy a réteg távolságokat növeljék, különböző anyagok visznek be, interkalációs előkezelésekkel. A rétegek közé úgynevezett vendégmolekulák építhetők be, a vendégmolekulák fizikai adszorpcióval kötődnek a kaolinithez. Interkalációs reagensként kálium-acetátot, etilén-glikolt, hexilamint és oktadecilamin használtak. Az interkalációs előkezeléseket a Pannon Egyetem, Szilikát Intézeti Tanszékén végezték el.

4.2.2.4. Standard pamut

A pamut a textilipar egyik legfontosabb nyersanyaga, főként ruházati cikkek gyártásához, de háztartási-, lakás-, egészségügyi-, és ipari textíliát is gyártanak belőle. Hőre keményedő és hőre lágyuló polimer kompozitokban is használják erősítő anyagként. A pamut mindegy 96%-a cellulóz [88]. A méréseinkhez használt pamut a Givaudan Schweiz AG aroma és illatszer gyártó cég által rendelkezésünkre bocsájtott WFK 16000 jelű standard szövetszál volt. A vizsgált szövet környezeti pásztázó elektronmikroszkópos (Philips XL30 ESEM) felvételei a 4.2/6 ábrán láthatóak, különböző nagyításban.



4.2/6 ábra: A standard szövetszálak elektronmikroszkópos felvétele 50-szeres és 500-szoros nagyításban

A szövet fajlagos felületét és a mikropórusok térfogatát, illetve átlagos átmérőjét a Micrometrics ASAP 2000 típusú készülékével határoztuk meg. Az alkalmazott gáz nitrogén volt. A kapott eredményeket a T4.2.3 táblázat tartalmazza.

T4.2.3 táblázat: A standard pamut felületi jellemzői

Jellemző	mérőszám	mértékegység
BET fajlagos felülete	0,7166	m ² /g
az 1,7-300 nm közötti pórusok kumulatív felülete	0,5963	m ² /g
az 1,7-300 nm közötti pórusok kumulatív térfogata	0,00176	cm ³ /g
átlagos pórusátmérő	9,2614	nm

4.2.3. A diszperziós felületi energia meghatározásának eredményei

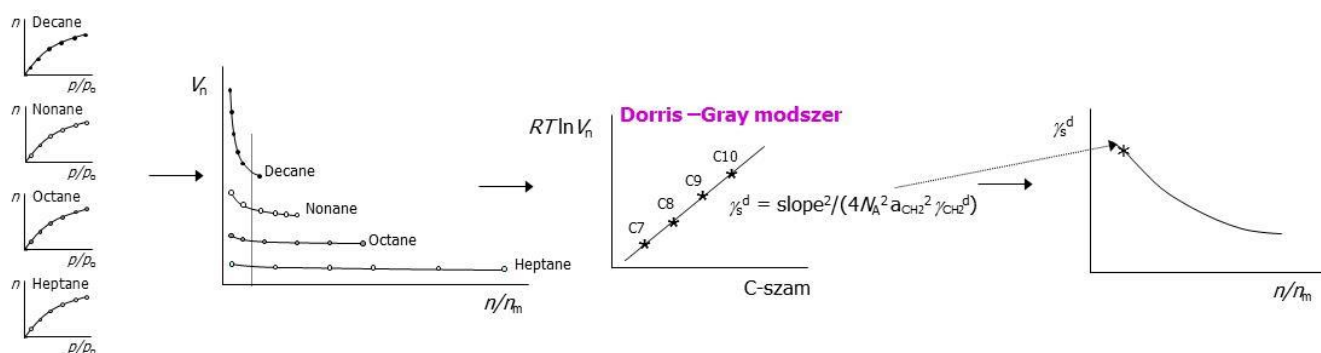
Bármely módszert (Schultz vagy Dorris-Gray) is használjuk, a felületi tulajdonságok meghatározásához szükség van nyílt láncú telített szénhidrogének (n-alkánok) homolog sorára, a felületi tulajdonságok diszperziós komponensének meghatározásához. A felhasznált anyagokat és tulajdonságaikat a T4.2.4 táblázat tartalmazza.

T4.2.4 táblázat: A vizsgált anyagok tulajdonságai [89,90]

	Moláris tömeg [g/mol]	a [m ²]	γ_1^{da} [mJ/m ²]	AN*	DN
n-hexán	86,18	5,2E-19	18,4	-	-
n-heptán	100,21	5,7E-19	20,3	-	-
n-oktán	114,23	6,3E-19	21,3	-	-
n-nonán	128,26	6,9E-19	22,7	-	-
n-dekán	142,15	7,5E-19	23,4	-	-

^aCA (contact angle, nedvesítési szög) módszerrel meghatározva

A felületi tulajdonságok meghatározásának lépéseit az következő ábra szemlélteti (4.2/7 ábra).



4.2/7 ábra: A diszperziós felületi energia meghatározásának lépései

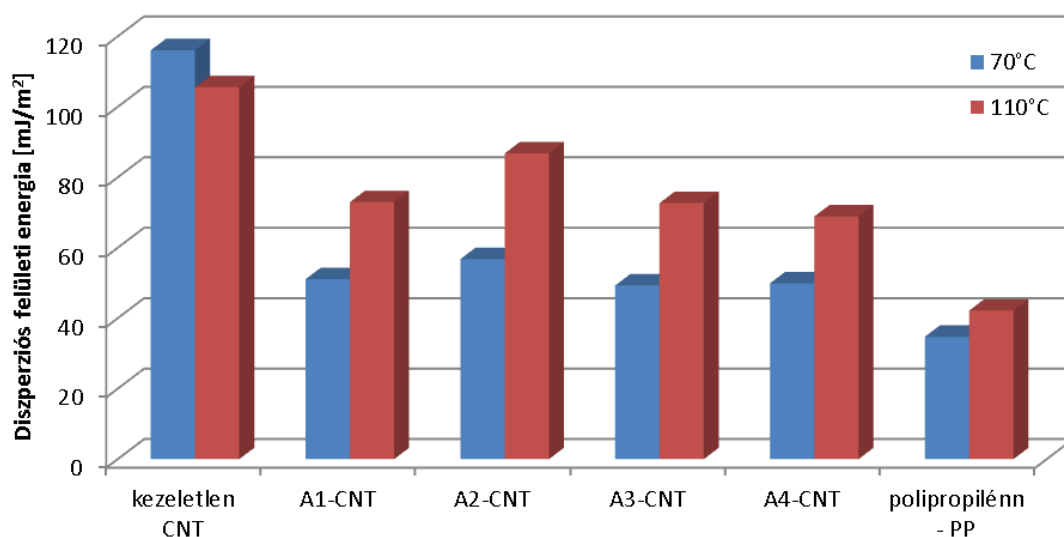
4.2.3.1 A szén nanocsövek felületi tulajdonságai

A kezelt szén nanocső (CNT) felületét különböző kapcsoló ágensekkel kezelték. A kapcsoló ágensek eltérő szerkezetének a felületi jellemzőkre gyakorolt hatását vizsgáltam, iGC-SEA készülékkel meghatároztam a szén nanocsövek diszperziós felületi energiáját, az eredményeket a T4.2.5 táblázat tartalmazza. A kapcsoló ágenssel történő felületkezelés hatására a kezelt CNT diszperziós felületi energiája jelentősen csökkent a kezeletlen CNT képest. A csökkenés mind 70 °C-on, mind pedig 110 °C-on megfigyelhető volt. Az is megfigyelhető még, hogy az adalék kémiai szerkezetétől függően csökkent a γ_s^d . Minél több anhidrid funkciós csoportot tartalmazott a kapcsoló ágens, annál kisebb lett a CNT diszperziós felületi energiája.

T4.2.5 táblázat: A vizsgált kompozit alkotók diszperziós felületi energiái

A meghatározott γ_s^d értékek [mJ/m^2]		
	70 °C	110 °C
kezeletlen CNT	116,1	105,6
A1-CNT	51,11	72,97
A2-CNT	56,82	86,79
A3-CNT	49,32	72,68
A4-CNT	49,94	68,91
polipropilén – PP	34,76	42,18

A 4.2/8 ábra a kezelt és kezeletlen szén nanocső (Carbon Nano Tube,CNT) és polipropilén γ_s^d értékeit szemlélteti két mérési hőmérsékleten (70 °C és 110 °C).



4.2/8 ábra: A kompozit alkotók γ_s^d értékei

Jól látható, hogy a kezeletlen szén nanocső diszperziós felületi energiája igen magas, ez annak köszönhető, hogy a CNT apoláris természetű, így igen erős a részecskék között a van der Waals kölcsönhatás. A kapcsoló ágensekkel történő felületkezelés hatására a diszperziós felületi energia közel a felére csökkent a kezelt szén nanocsöveknél, a kezeletlen szén nanocső mintához viszonyítva. Ezáltal csökkenhet a részecske-részecske kölcsönhatás, és a részecskék aggregációja a kompozitban, amely a kapcsoló ágensek alkalmazásánál jelentős cél volt. Az eredmények szépen mutatják az inverz gázkromatográfiás felületi energia-meghatározás jelentőségét: kvantitatív módon minősíthető a felületkezelések hatásossága. A mérési eredményekből az is jól

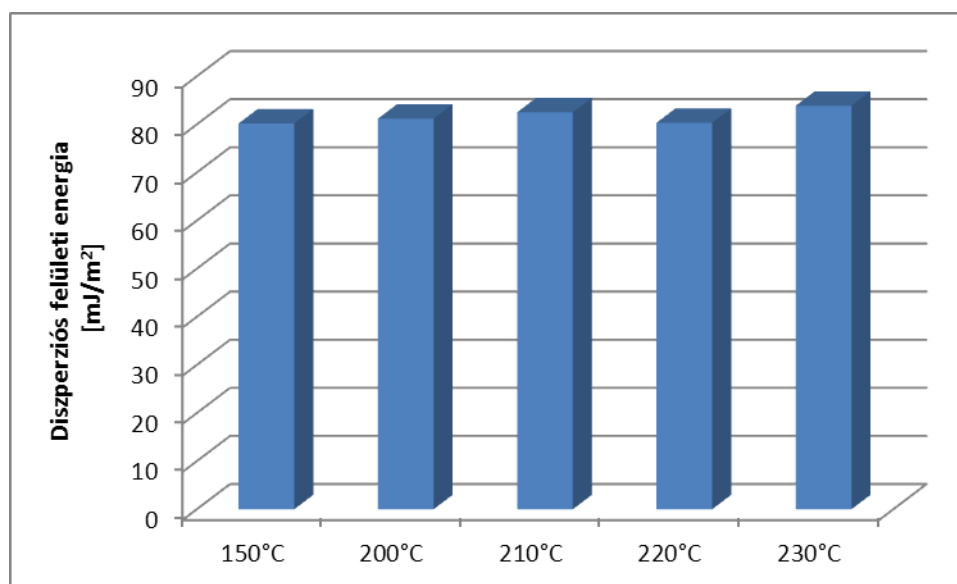
látszik, hogy a hőmérséklet növelésével nő a CNT minták felületi energiája diszperziós komponensének értéke, a kapcsoló ágens fedő hatásának csökkenése révén. A PP γ_s^d értéke a hőmérséklettel alig változik, és a mért érték megegyezik az irodalomban talált értékekkel [93].

4.2.3.2 A zeolit felületi tulajdonságai

A zeolit esetében az adszorpciós felületi energia értékei a T4.2.6 táblázat tartalmazza és a 4.2/9 ábra szemlélteti.

T4.2.6 táblázat: A DAY zeolit diszperziós felületi energiája

	γ_s^d [mJ/m ²]
150 °C	80,2
200 °C	81,18
210 °C	82,52
220 °C	80,34
230 °C	83,89



4.2/9 ábra: A DAY zeolit diszperziós felületi energiájának változása a hőmérséklettel

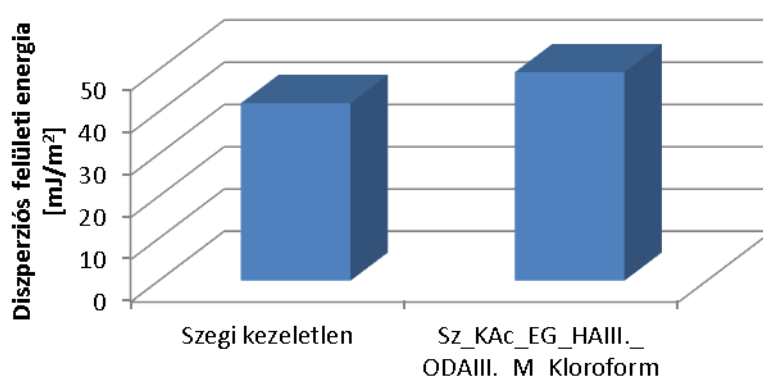
A zeolit esetében elmondható, hogy a hőmérséklet nincs hatással a diszperziós felületi energiára. A különböző hőmérsékleten mért értékek közötti különbségek a mérési hibahatáron belül esnek. Azt bizonyítja, hogy a DAY F20 zeolit termikusan stabil, és a hőmérséklet hatására nem változik a felületi energiája, a felület karakterisztikája, így stabil és jól alkalmazható adszorbens széles hőmérséklet tartományban.

4.2.3.3 A kaolinit felületi tulajdonságai

A kaolinit diszperziós felületi energiájának értékei a T4.2.7 táblázatban láthatóak, és a 4.2/10 ábra szemlélteti.

T4.2.7 táblázat: A kaolinit minták felületi energiájának diszperziós komponense 90 °C-on

	γ_s^d [mJ/m ²]
Szegi kezeletlen	42,04
Sz_Kac_EG_HAIII._ODAIII._M_Kloroform	49,38



4.2/10 ábra: A kaolinit minták felületi diszperziós energiái 90 °C-on

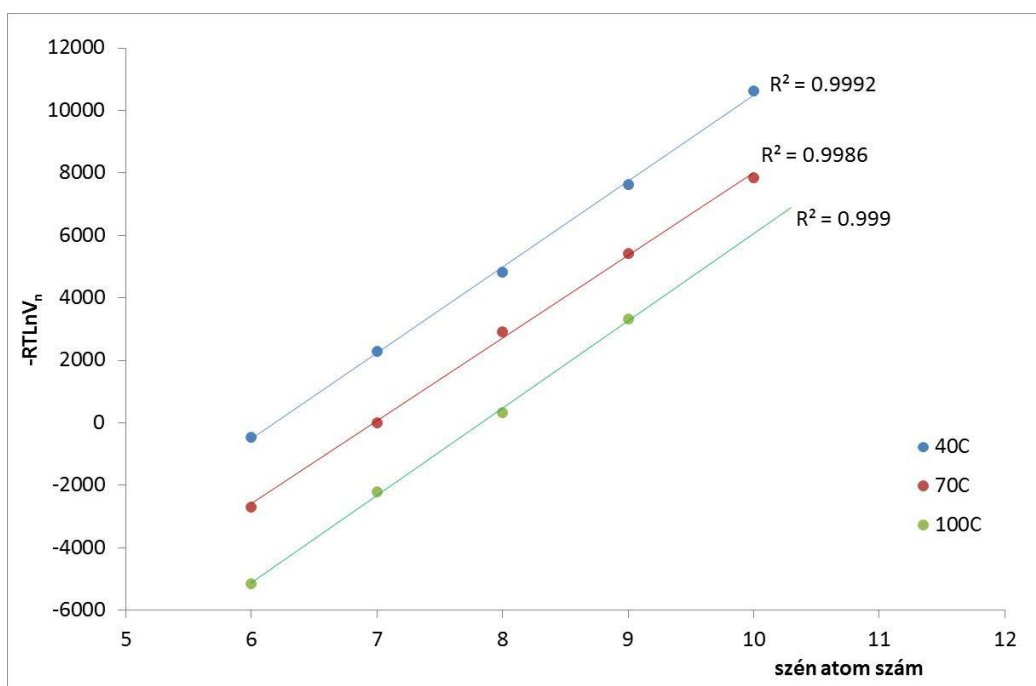
A kezelés hatására a kaolinit diszperziós felületi energiája megnőtt, így a részecske-részecske kölcsönhatás is nagyobb a kezelt mintában, tehát nagyobb az aggregációra való készsége és az apoláris kölcsönhatások kialakítására való hajlama.

4.2.3.4 A standard pamut felületi tulajdonságai

A standard pamut diszperziós felületi tulajdonságait széles hőmérséklet tartományban vizsgáltam meg, 40-100 °C között. A diszperziós felületi energiát a Dorris és Gray módszerrel határoztam meg, az eredményeket a T4.2.8 táblázat tartalmazza. A Dorris-Gray módszer alkalmazását bemutató ábrán (4.2/11), amely a szén atomszám függvényében szemlélteti a n-alkánok adszorpciós szabadentalpia-változását (ΔG) különböző hőmérsékleten, jól látható a hőmérséklet hatása. A mérési adatok azt mutatják, hogy ellentétben a zeolittal, a hőmérsékletnek jelentős hatása van a standard pamut végtelen hígítású diszperziós felületi energiájára.

T4.2.8 táblázat: A standard pamut Dorris-Gray módszerrel számított diszperziós felületi energiái különböző hőmérsékleteken

Hőmérséklet [°C]	γ_s^d , diszperziós felületi energia végtelen hígításban [mJ/m ²]
40	38,05
70	40,45
100	62,01

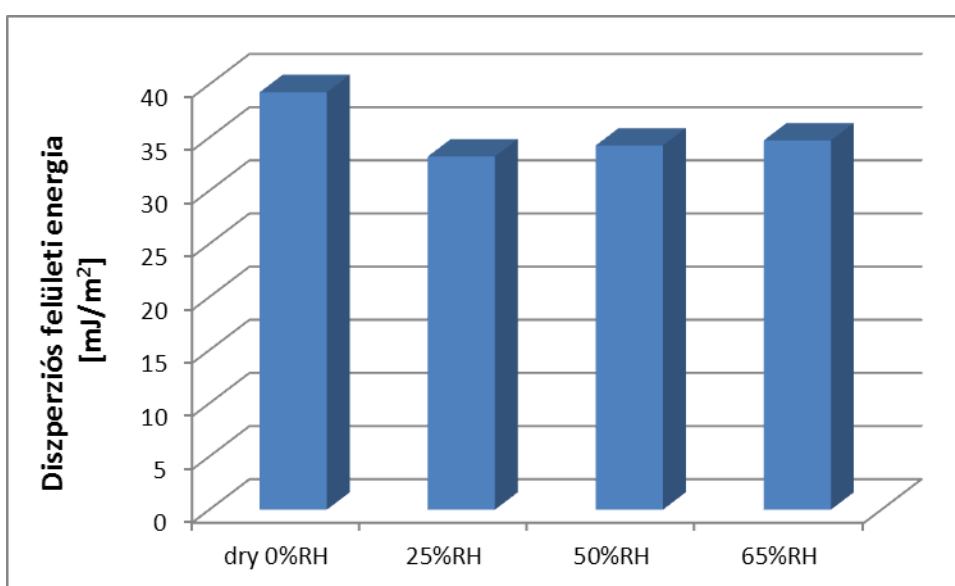


4.2/11 ábra: A standard pamut diszperziós felületi energiájának Dorris-Gay módszerrel történő meghatározását bemutató grafikon 40°, 70°, 100°C hőmérsékleten

4.2.3.5 Páratartalom hatása a diszperziós felületi energiára

A standard pamut esetében megvizsgáltam a relatív páratartalom hatását a diszperziós felületi energiára. Ezen mérések jobban reprezentálják a felhasználás valós körülményeit. A minket körülvevő levegő relatív páratartalma körülbelül 50%, ami a pamut főbb felhasználási környezete. Az irodalomban már többen foglalkoztak pamut, vagy cellulóz felületi tulajdonságainak meghatározásával nedves körülmények mellett. Benczedi és Cantergiani is pamutszálak felületi tulajdonságait és illatanyagok pamuton történő adszorpcióját vizsgálta inverz gázkromatográfiás módszerrel kontrolált relatív páratartalom mellett [41].

A páratartalmas mérések során szintén az SMS cég által gyártott SEA-iGC (Surface Energy Analyzer – Inverse Gas Chromatography) készüléket használtam, amely lehetővé teszi, hogy a vivőgáz áramba vízgőzt keverjünk. A méréseket 40 °C-on végeztem el, és az alkalmazott relatív páratartalom értékek 25, 50 illetve 65% voltak. A diszperziós felületi energia meghatározásához a normál alkánokat használtam C₆-C₉ szénatom számig. A standard pamuton nem alkalmaztunk előkezelést. A pamutot apró darabokra felvágtuk és beletöltöttük egy 4 mm belső átmérőjű üveg oszlopba. Minden egyes meghatározást megelőzően, a standard pamuttal töltött oszlopot 3 órán keresztül az adott relatív páratartalom mellett 40°C-on kondicionáltuk. A kapott eredményeket a 4.2/12 ábra szemlélteti.

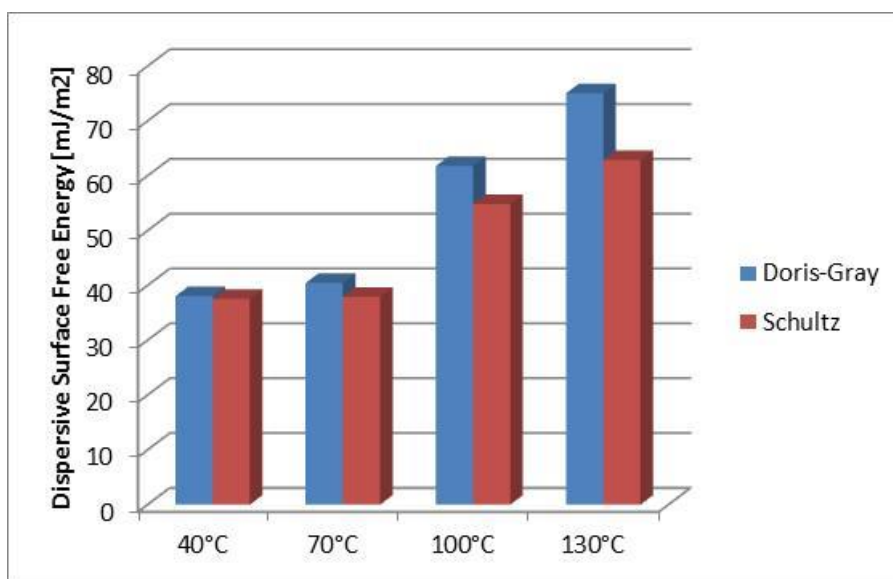


4.2/12 ábra: A standard pamut diszperziós felületi energiája különböző relatív páratartalom mellett

Az eredményekből látható, hogy a páratartalom jelenléte csak kis mértékben csökkentette a standard pamut diszperziós felületi energiáját, de a páratartalom mértéke nem befolyásolta szignifikánsan a γ_s^d értékét. Méréseink során hasonló eredményeket tapasztaltunk, mint Benczédi és munkatársai hasonló vizsgálatoknál. Megállapítható, hogy a standard pamut normál légköri körülmények mellett a felület hasonló diszperziós energetikai tulajdonságokkal bír, mint légszáraz körülmények esetében.

4.2.4 A diszperziós felületi energia meghatározására szolgáló módszerek kritikai analízise

A kritikai analízises vizsgálatokhoz is a standard pamutot használtam. Meghatároztam a standard pamut diszperziós felületi energiáját különböző hőmérsékleteken (40 °C-130 °C) a Schultz és a Dorris-Gray módszerrel egyaránt. A két módszerrel kapott eredményeket a standard pamut esetében az 4.2/13 ábra szemlélteti.



4.2/13 ábra: A standard pamut Schultz és Dorris-Gray módszerrel meghatározott diszperziós felületi energiája különböző hőmérsékleten

Jól látható, hogy a hőmérséklet növekedésével a két módszerrel számított diszperziós felületi energia értékek egyre jobban eltérnek egymástól. A kapott értékeket számszerűen a T4.2.5 táblázat tartalmazza.

T4.2.5 táblázat: A Schultz és Dorris-Gray módszerrel számított diszperziós felületi energia összehasonlítás 40 °C, 70 °C, 100 °C, 130 °C-on

Hőmérséklet [°C]	γ_s^d , diszperziós felületi energia végtelen higításban [mJ/m ²]		
	Dorris-Gray módszerrel	Schultz módszerrel, γ_1^d CA módszerrel	Δ
30	40.3	40.7	-0.4
50	39.3	38.3	1.0
70	39.9	37.7	2.2
100	51.8	44.9	6.9
130	84.1	68.1	16.0

Shi és munkatársai is arra a következtetésre jutottak, hogy a két módszerrel számított diszperziós felületi energia nem egyezik meg, a Dorris-Gray módszerrel számított értékek mindig nagyobbak kicsit. Megvizsgálták a módszerek közötti eltérést, amely során először a tradicionális γ_1^d értékeket használták, amit nagyon sok szerző használ szintén, majd egy úgynevezett új γ_1^d értékeket használtak[91], melyeket a nedvesítési szög módszerrel határoztak meg. Az új γ_1^d értékek alkalmazása során a két módszerrel számított γ_s^d hányadosok értéke kisebb lett, amit azzal magyaráztak, hogy a régi, tradicionális γ_1^d értékek nem túl pontosak, és ez okozza a nagyobb eltérést [46].

A két módszer közötti eltérést vizsgálataim szerint az okozhatja, hogy míg a Dorris-Gray módszernél használt γ_{CH_2} , a metilén csoport felületi energiáját korrigáljuk a mérési hőmérséklettel, addig a Schultz módszernél többnyire a nedvesítési szög (Contact Angle – CA) méréseiből meghatározott γ_1^d értékeket használják. Ezen mérést szobahőmérsékleten végzik, így a folyadékok diszperziós felületi energiái 25°C-ra vonatkoznak. Néhány szerző a γ_s^d meghatározásnál az n-alkánok szobahőmérsékletre vonatkoztatott felületi feszültség értékeit használja, amit a kézikönyvekben [91] is megtalálhatunk. Bizonyított, hogy a felületi feszültség nem független a hőmérséklettől, így magasabb hőmérsékleten a szobahőmérsékletre vonatkozó γ_1^d értékek használata nem helyénvaló. A Schultz módszerrel kapott diszperziós felületi energia értékek magas hőmérsékleteken nem megbízhatóak, így az alkalmazása magas hőmérsékleteken nem javasolt.

A Schultz módszerrel meghatározott diszperziós felületi energia erősen függ az 'a' paramétertől is, ami a molekula keresztmetszete. Mukhopadhyay és Schreiber [56] a molekula keresztmetszetének ('a' - cross sectional area) hatását vizsgálták a diszperziós felületi energiára. Mélni nem lehet ezt a paramétert, ugyanakkor vannak számítási módszerek, amelyekkel meghatározható. A diszperziós felületi energia (γ_s^d) meghatározásához alkalmazott normál alkánok nem gömbszerűek, így az 'a' értéke függ a molekula orientációjától, és persze a hőmérséklettől is. A polisztirol-ko-maleinsav anhidridjének diszperziós felületi energiáját határozták meg a 30 °C – 110 °C hőmérséklet tartományban, két különböző molekula keresztmetszetet alkalmazva (a hagyományos és egy korrigált elméletit) [56]. Megállapítottak,

hogy a γ_s^d értéke nem függ a molekula keresztmetszettől szobahőmérséklet környékén, de magasabb hőmérsékleten jelentős különbség van a két számított érték között.

Kutatásaim során három különböző adatsort is találtam az alkánok diszperziós fajlagos felületi feszültségére, amit a diszperziós felületi energia meghatározására használtak. Ezeket összegyűjtöttem és a T4.2.6 táblázatban tüntettem fel. Az első γ_1^d adatsort van Oss publikálta [95], a második a legelterjedtebb körben alkalmazott γ_1^d adatsort a Schultz módszernél alkalmazzák [46, 90, 97] és a harmadik adatsorban levő γ_1^d értékeket Jasper publikálta 1972 [98].

A Jasper által publikált gyűjtemény 2200 tiszta folyadék felületi feszültségét tartalmazta különböző hőmérsékleten. Megállapította, hogy a vizsgált hőmérséklet tartományban a folyadékok felületi feszültsége leírható egy lineáris egyenlettel a hőmérséklet függvényében. Az egyenletek paramétereit és az illesztés hibáját is megadta gyűjteményében. Jasper szerint a felületi feszültség függése a hőmérséklettől az alábbi egyenlettel írható le,

$$\gamma = a - bt, \quad (4.2.2)$$

ahol a és b paraméterek és t a hőmérséklet Celsius-ban. Az a és b értékét a legkisebb négyzetek módszerével határozta meg [98].

T4.2.6 táblázat: Diszperziós felületi feszültség értékek 298,15K-en

alkánok	1.	2.	3.		
	γ_1^d [mJ/m ²] [95]	γ_1^d [mJ/m ²] [46, 90, 97]	J. J. Jasper γ_1^d [98] [mJ/m ²]	a	b
n-hexán	18,40	18,4	17,89	20,44	0,1022
n-heptán	20,14	20,3	19,65	22,10	0,0980
n-oktán	21,62	21,3	21,14	23,52	0,0951
n-nonán	22,85	22,7	22,38	24,72	0,0935
n-dekán	23,83	23,4	23,37	25,67	0,0920

A különböző diszperziós felületi feszültség (γ_1^d) értékeket felhasználva meghatároztam a pamut diszperziós felületi energiáját végtelen hígításban a Schultz módszerrel. A negyedik

számítás során a nyílt szénláncú alkánok diszperziós felületi energiáját a Jasper által meghatározott LSR paraméterekkel számítottam ki az adott mérési hőmérsékletre, a 4.2.2 egyenlet alapján. A számítások eredményeit a T4.2.7 táblázatban tüntettem fel.

T4.2.7 táblázat: A pamut Schultz módszerrel számított végtelen hígítású diszperziós felületi energiája 30 °C, 50 °C és 70 °C hőmérsékleten

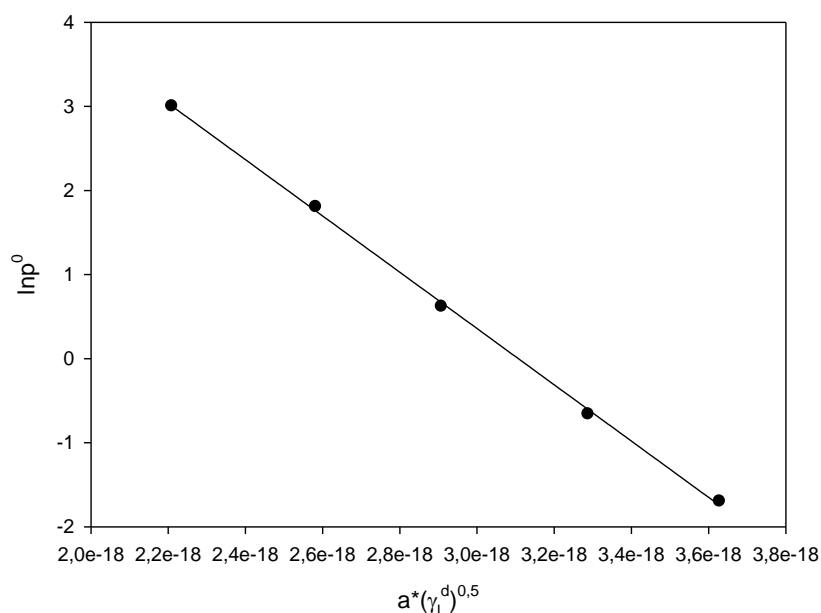
	γ_s^d [mJ/m ²]		
	30 °C	50 °C	70 °C
1. adatsor	38.4	35.7	35.2
2. adatsor	40.7	38.3	37.7
3. adatsor	39.2	36.1	35.4
4. adatsor	39.4	37.2	37.8
SD	0.95	1.15	1.41

Megállapítottam, hogy a szilárd anyagok diszperziós felületi energia értéke (γ_s^d) függ az alkalmazott γ_i^d garnitúrától, és magasabb hőmérsékleten nagyobb az eltérés. Habár a γ_i^d megválasztása nem okoz olyan jelentős eltérést, ugyanakkor nem elhanyagolható.

A továbbiakban a vizsgált szén nanocsövek esetében a Dorris-Gray módszert használtam a γ_s^d értékek meghatározásához.

4.2.5. Termodinamikai paraméterek meghatározása

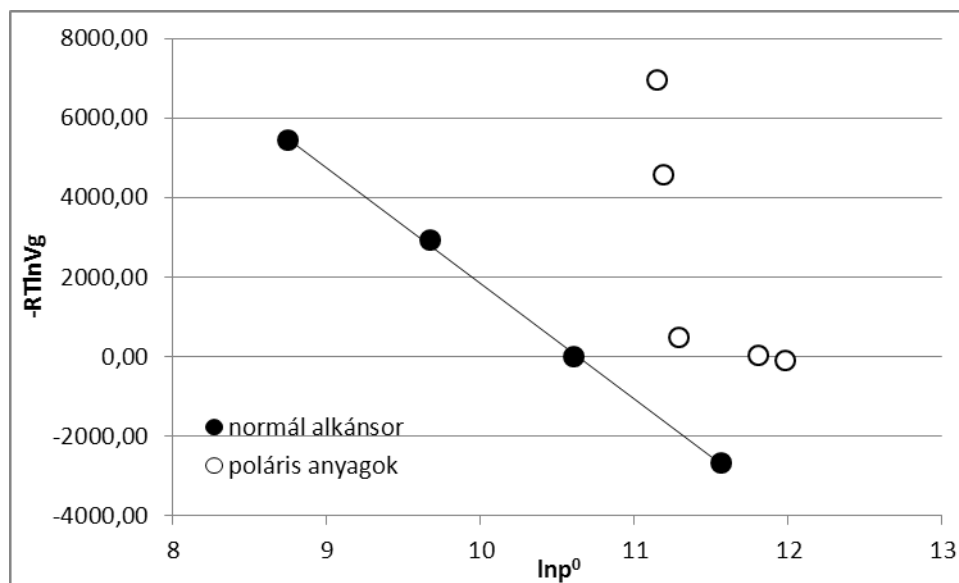
A specifikus adszorpciós szabadentalpia-változás meghatározásánál a választott fizikai kémiai mennyiség eltérő lehet, módszertől függően (lásd 3.4. fejezet). A különböző fizikai kémiai tulajdonságok között lineáris kapcsolat van, ahogy ezt a 4.2/13 ábra is mutatja.



4.2/13 ábra: Az $\ln p^0$ (Papirer módszer) változása az $a \cdot (\gamma_1^d)^{0.5}$ (Schultz módszer) függvényében a n-alkánok esetében 25°C-on

A specifikus adszorpciós szabadentalpia meghatározására alkalmas módszerek közül a Papirer módszert preferáltam, és a számításaim során ezt használtam. Ennél a módszernél a teszt anyagok gőznyomásának természetes alapú logaritmusát alkalmazzák a mérési hőmérsékleten a specifikus adszorpciós szabadentalpia meghatározására. A Papirer módszerrel (4.2/13 ábra) meghatározott specifikus adszorpciós szabad entalpia értékekből a specifikus adszorpciós entalpiaváltozás (ΔH_A^{sp}) és a specifikus adszorpciós entrópia változás (ΔS_A^{sp}) értékei meghatározhatók. Ha ábrázoljuk a $\Delta G_a^{sp} / T$ az $1/T$ függvényében a pontokra illesztett egyenes meredeksége a ΔH_A^{sp} értéket, illetve a függőleges tengely metszéspontja a ΔS_A^{sp} értéket adja.

A standard pamut és a DAY zeolit esetében meghatároztam a poláris teszt anyagok adszorpciós specifikus termodinamikai paramétereit. Ahogy azt már a 3.4 fejezetben ismertettem, a sav-bázis kölcsönhatásokhoz rendelhető szabadentalpia változás meghatározására több módszer is alkalmazható. A poláris teszt anyagok specifikus szabad entalpiaváltozásait a Papirer módszere alapján határoztam meg. A módszert az 4.2/14 ábra szemlélteti.



4.2/14 ábra: A Papirer módszer alkalmazását szemléltető ábra a standard pamut esetében 70°C

A poláris anyagok specifikus szabad entalpiaváltozás értékeiből az alábbi lineáris egyenlet alapján a specifikus entalpia és entrópia változás értékei meghatározhatók.

$$-\Delta G^{\text{sp}} = \Delta H^{\text{sp}} - T\Delta S^{\text{sp}} \quad (4.2.3)$$

A poláris teszt anyagok specifikus adszorpciós entalpia és entrópia változásának standard pamuton, zeoliton és szén nanocsöveken mért értékeit az T4.2.11, T4.2.12 és T4.2.13 táblázat tartalmazza.

T4.2.11 táblázat: A poláris teszt anyagok specifikus adszorpciós entalpiaváltozásának (ΔH^{sp}) és entrópia változásának (ΔS^{sp}) értékei a standard pamut adszorbensen

	ΔH^{sp} [kJ/mol]	ΔS^{sp} [J/mol*K]
Etanol	-4,787	-32,68
acetonitril	-2,291	-28,94
etil-acetát	-2,964	-13,77
kloroform	-1,719	-14,40

T4.2.12 táblázat: A poláris teszt anyagok adszorpciós specifikus entalpiaváltozásának (ΔH^{sp}) és entrópia változásának (ΔS^{sp}) értékei a DAY zeolit adszorbensen

	ΔH^{sp} [kJ/mol]	ΔS^{sp} [J/mol*K]
etanol	-61.19	-106.58
acetonitril	-41.52	-62.68
diklormetán	-29.14	-58.46
etilacetát	-42.96	-69.26
kloroform	-24.11	-47.89
aceton	-77.18	-136.49
nitrometán	-56.55	-102.99

T4.2.13 táblázat: A poláros teszt anyagok adszorpciós specifikus entalpiaváltozásának (ΔH^{sp}) és entrópia változásának (ΔS^{sp}) értékei a szén nanocső adszorbensen

ΔH_{sp} [kJ/mol]					
ΔH_{sp}	kezeletlen	32	34	35	36
etilacetát	-11,03	-12,60	-13,55	-12,12	-11,78
acetonitril	-34,35	-10,53	-0,22	-12,70	-8,43
etanol	-24,62	-20,55	-16,32	-18,76	-17,40
kloroform	-17,23	-17,40	-19,27	-12,78	-8,75

ΔS_{sp} [J/molK]					
	kezeletlen	32	34	35	36
etilacetát	-19,3	-36,7	-38,9	-33,8	-34,5
acetonitril	-77,4	-30,2	n/a	-36,0	-22,9
etanol	-49,7	-60,6	-48,7	-52,8	-50,7
kloroform	-36,5	-56,4	-57,7	-41,1	-32,8

4.2.6. Sav-bázis állandók meghatározása

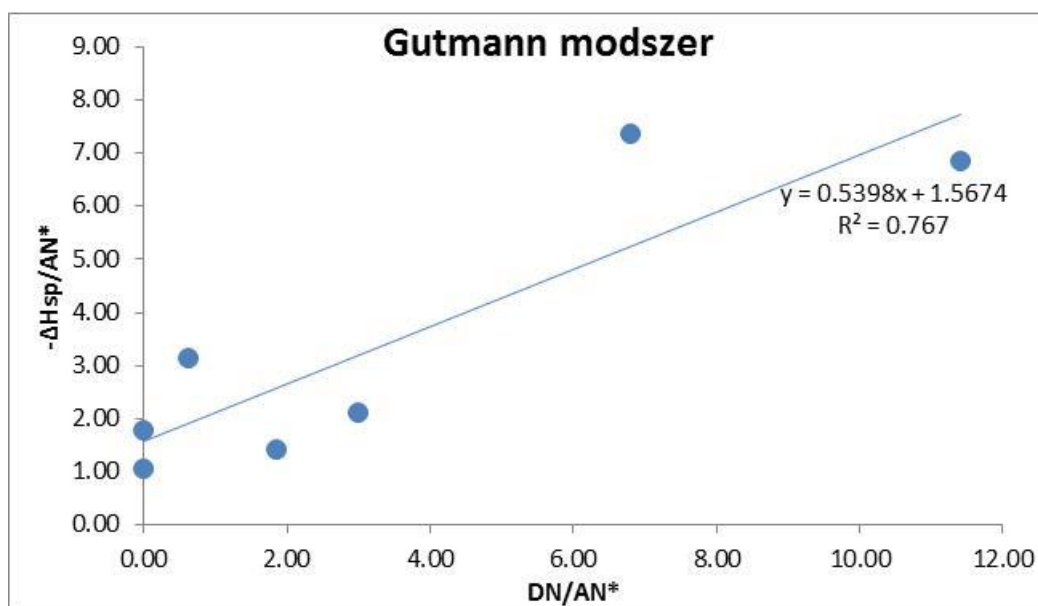
A sav-bázis állandók meghatározásához a 3.4 fejezetben ismertetett Gutmann elméletet használtam. A legtöbb tanulmány, amely e paraméterek meghatározásával foglalkozik, ezt a módszert használja. Sok szerző azonban a nettó retenciós térfogattól számított specifikus adszorpciós szabadenergia-változást használja a specifikus adszorpciós entalpiaváltozás helyett, mivel feltételezik, hogy végtelen hígításban a specifikus adszorpciós entrópia változás elhanyagolható [51,90]. Elhanyagolják továbbá az entalpia hőmérséklet függését is, viszont ahogy azt a korábbi fejezetben bizonyítottuk, amely szerint az adszorpciós specifikus entrópia változás értéke és az adszorpciós specifikus entalpia hőmérséklet függése elhanyagolható. Munkám során a sav-bázis állandók meghatározására a vizsgált szilárd anyagokon mért poláros anyagok specifikus entalpiaváltozás értékeit használtam, így a kapott sav-bázis állandók a mérési

hőmérséklet-tartományra vonatkoznak. A Gutmann egyenlet illesztésénél nem kapunk tökéletes egyenest, a feltétel az elfogadható értékű regressziós koefficiens ($R^2 > 0,75$).

A 4.2.4 fejezetben meghatározott specifikus adszorpciós entalpiaváltozást használtam a sav-bázis paraméterek meghatározásához a Gutmann módszernél. A poláris anyagok paramétereit, amelyek a DAY F20 zeolit sav és bázis állandóinak meghatározásához szükségesek, a T4.2.12 táblázat tartalmazza. A módszert az 4.2/15 ábra szemlélteti.

T4.2.12 táblázat: A DAY zeolit sav-bázis paramétereinek meghatározásához használt poláris anyagok paramétereit

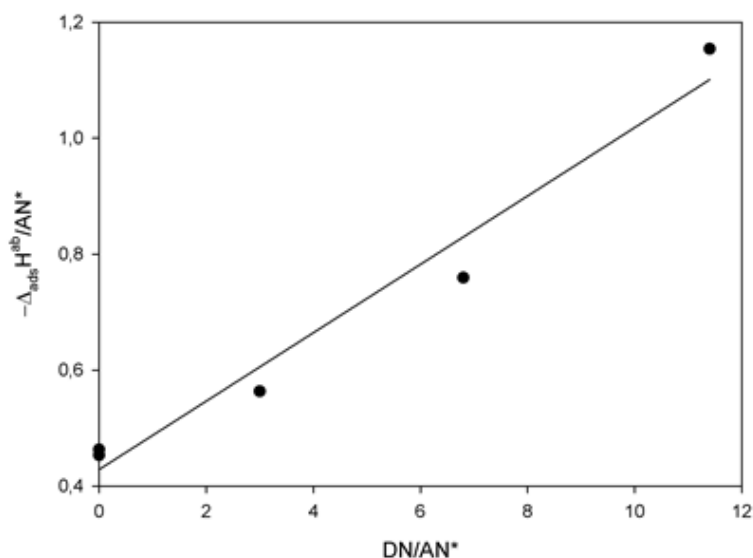
	ΔH_{sp} [kJ/mol]	AN* [kJ/mol]	DN [kJ/mol]	DN/AN* [-]	$-\Delta H_{sp}/AN^*$ [-]
etanol	-61,2	79.50	43.10	1,85	1.42
acetonitril	-41,5	58.99	19.66	3	2.11
diklormetán	-29,1	0.00	16.32	0	1.79
etilacetát	-42,9	71.55	6.28	11,4	6.84
kloroform	-24,1	0.00	22.59	0	1.07
aceton	-77,2	71.13	10.46	6,8	7.38
nitrometán	-56,6	11.30	17.99	0,63	3.14



4.2/15 ábra: A DAY zeolit sav-bázis állandóinak meghatározására alkalmazott Gutmann módszert bemutató ábra

A Gutmann módszer alapján a DAY F20 zeolit enyhén bázikus jellegű, a zeolitban megtalálható kis mennyiségű alumínium következtében. A sav és bázis állandó értékei 0,54 és 1,57.

A standard pamut sav-bázis paramétereinek meghatározásánál a T4.2.11 táblázatban felsorolt poláris anyagokat használtam fel. A teszt anyagok között volt amfoter és savas jellegű is.



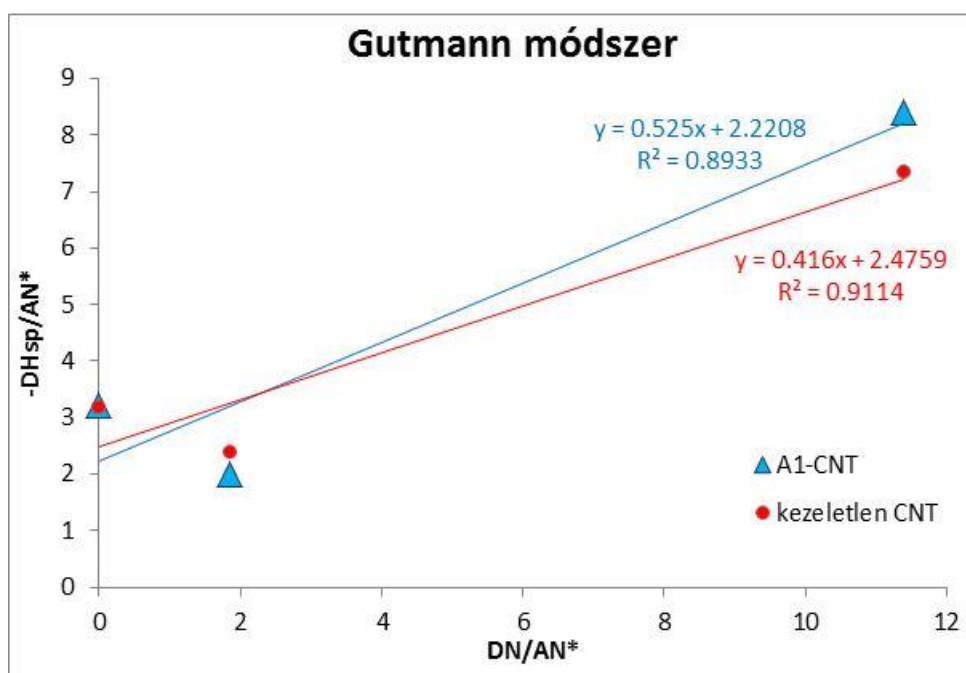
4.2/16 ábra: A standard pamut sav-bázis állandóinak meghatározására alkalmazott Gutmann egyenes

A Gutmann módszer alapján a standard pamutra kapott sav állandó értéke 0,06, illetve a bázis állandó 0,43 lett. A kapott értékek alapján a felület gyenge specifikus kölcsönhatások kialakítására képes, és kissé bázikusnak mondható.

A vizsgált szén nanocsövek felületi sav-bázis paramétereit is meghatároztam. A méréshez használt poláris anyagok paramétereit a T4.2.13 táblázat tartalmazza. A Gutmann módszer ábráját a kezeletlen és az A1 jelű kapcsoló ágenssel kezelt szén nanocső esetében az 4.2/17 ábra szemlélteti.

T4.2.13 táblázat: A szén nanocsövek sav-bázis paramétereinek meghatározásához használt poláris anyagok paramétereit

	ΔH_{sp} [kJ/mol]					AN* [kJ/mol]	DN [kJ/mol]	DN/AN*
	kezeletlen CNT	A1- CNT	A2- CNT	A3- CNT	A4- CNT			
Etil acetát	-11,03	-12,60	-13,55	-12,12	-11,77	6,28	71.6	11,4
Etanol	-24,62	-20,55	-16,32	-18,76	-17,40	43,1	79.5	1,85
Kloroform	-17,23	-17,40	-19,27	-12,78	-8,75	22,6	0	0



4.2/17 ábra: A kezeletlen és az A1 jelű kapcsoló ágenssel kezelt szén nanocsövek sav-bázis állandóinak meghatározására alkalmazott Gutmann egyenesek

A Gutmann módszerrel meghatározott sav és bázis állandó értékeit, az illesztett egyenes jószágát, és a K_b/K_a arányokat a vizsgált szén nanocsöveknél a T4.2.14 táblázat tartalmazza.

T4.2.14 táblázat: A sav és bázis állandók (K_a és K_b) értékei a vizsgált szén nanocsövek esetében

	kezeletlen	A1-CNT	A2-CNT	A3-CNT	A4-CNT
K_a	0,42	0,53	0,58	0,55	0,58
K_b	2,48	2,22	2,18	1,65	1,17
R^2	0,91	0,89	0,84	0,95	0,98
K_b/K_a	5,95	4,23	3,77	2,99	2,01

A szén nanocsövek esetében mért sav-bázis állandók (K_a , K_b) alapján arra lehet következtetni, hogy a vizsgált kezelt szén nanocső minták felületén gyenge bázisokra jellemző tulajdonságú aktív centrumok vannak túlsúlyban. A vizsgált szén nanocső minták K_a és K_b értékeinek összege alapján közepes aktivitásúnak tekinthetőek a specifikus kölcsönhatások szempontjából. A felület domináns jellegét a K_b/K_a arány segítségével lehet meghatározni [85]. A felületek empirikus alapú osztályozása a felület savassága és lúgossága szerint lehetséges, a K_b/K_a arány alapján. Ha a K_b/K_a arány nagyobb, mint egy, akkor a felület bázikusnak tekinthető,

míg ha ez az arány kisebb, mint egy, akkor a felület savas karakterű [85,92]. A vizsgált szén nanocsövek K_b/K_a arányból arra lehet következtetni, hogy a legkisebb bázikussággal az A4 jelű kapcsoló ágenssel kezelt minta jellemezhető.

4.3. Adszorpciós izotermák mérése

A mérések során egy Chrompack 9000 típusú gázkromatográfot használtam, amit már korábban ismertettem a felületi tulajdonságok meghatározásánál.

Az alumínium szegény Y-zeolit állófázison aromás szénhidrogén vegyületek az úgynevezett BTEX aromások (benzol, metil-benzol, etil-benzol, m-xilol, o-xilol, p-xilol) adszorpcióját vizsgáltuk. A Sigma-Aldrich által forgalmazott analitikai tisztaságú aromás szénhidrogéneket további tisztítás nélkül használtuk a mérésekhez. A standard pamut szövet állófázison a Givaudan Schweiz AG illatanyagait (linalool, eucalyptol, benzil-acetát, Viridine, Cyclal C, α -terpineol) használtuk. Az illatanyagokat 0,1-1,0 μ l közötti térfogat-részenként injektáltuk el, tizedenként növelve a mennyiséget.

A kromatogramokat exportáltuk az adatgyűjtő szoftverből, és Matlab programban megírt számítási programmal értékeltük ki azokat. A kiértékelés során a csúcsok tömegközéppontjához tartozó retenciós időt határoztam meg. A számítást a 3.5 fejezetben ismertetett módon végeztem.

4.3.1 Alkilaromások adszorpciós vizsgálatainak eredménye zeoliton

A mérések során először az alkilaromások végtelen hígítású specifikus retenciós térfogatát határoztam meg különböző hőmérsékleten, majd ebből kiszámítottam az anyagok Henry adszorpciós együtthatóit a 3.5.1 egyenlet alapján. Megállapítottam, hogy a Henry adszorpciós együtthatók az adszorpciós hőmérséklet növelésével csökkentek, és jól korrelálnak az alkilaromások normális forráspont értékeivel. A kísérleti úton meghatározott Henry adszorpciós együtthatókat, a végtelen hígítású specifikus retenciós térfogatokat, és a DAY zeolit állófázison mért adszorpciós standard moláris szabadentalpia-változás értékeket a T4.3.1 táblázat tartalmazza.

T4.3.1 táblázat: Az aromás szénhidrogének zeolit adszorbensen mért, végtelen hígítási fajlagos retenciós térfogat (V_g^0 [cm³/g]) és az adszorpciós szabadentalpia-változás (ΔG^0 [kJ/mol]) értékei

benzol	T/K	423	443	463	483	503
	$V_w^\infty/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	286	175	134	97,9	61,7
	$\Delta G_{ads}^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-17,7	-16,7	-16,4	-15,9	-14,5
	$k_H/\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$	81,3	47,5	34,8	24,4	14,5
metil-benzol	T/K	423	443	463	483	503
	$V_w^\infty/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	1200	622	495	295	159
	$\Delta G_{ads}^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-22,7	-21,4	-21,5	-20,3	-18,6
	$k_H/\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$	340	169	129	73,3	38,1
etil-benzol	T/K	443	463	483	503	523
	$V_w^\infty/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	1990	1070	640	422	244
	$\Delta G_{ads}^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-25,7	-24,4	-23,4	-22,6	-21,2
	$k_H/\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$	540	278	159	101	56,0
o-xilol	T/K	443	463	483	503	523
	$V_w^\infty/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	1880	1330	713	525	357
	$\Delta G_{ads}^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-25,4	-25,3	-23,9	-23,6	-21,9
	$k_H/\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$	510	346	178	125	82,1
m-xilol	T/K	443	463	483	503	523
	$V_w^\infty/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	1520	880	629	422	290
	$\Delta G_{ads}^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-24,7	-23,7	-23,4	-22,6	-21,9
	$k_H/\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$	412	229	157	101	66,6
p-xilol	T/K	443	463	483	503	523
	$V_w^\infty/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	1150	1060	646	403	292
	$\Delta G_{ads}^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-23,6	-24,4	-23,5	-22,5	-21,9
	$k_H/\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$	311	274	161	93,4	67,1

A Henry adszorpciós együttható hőmérsékletfüggését leíró paraméter ($K_{HT} = d(\ln k_H)/d(1/T)$) a van't Hoff egyenlet kísérleti adatokra illesztésével meghatározható.

$$\ln k_H(T) = K_{HT}/T + C \quad (4.3.1)$$

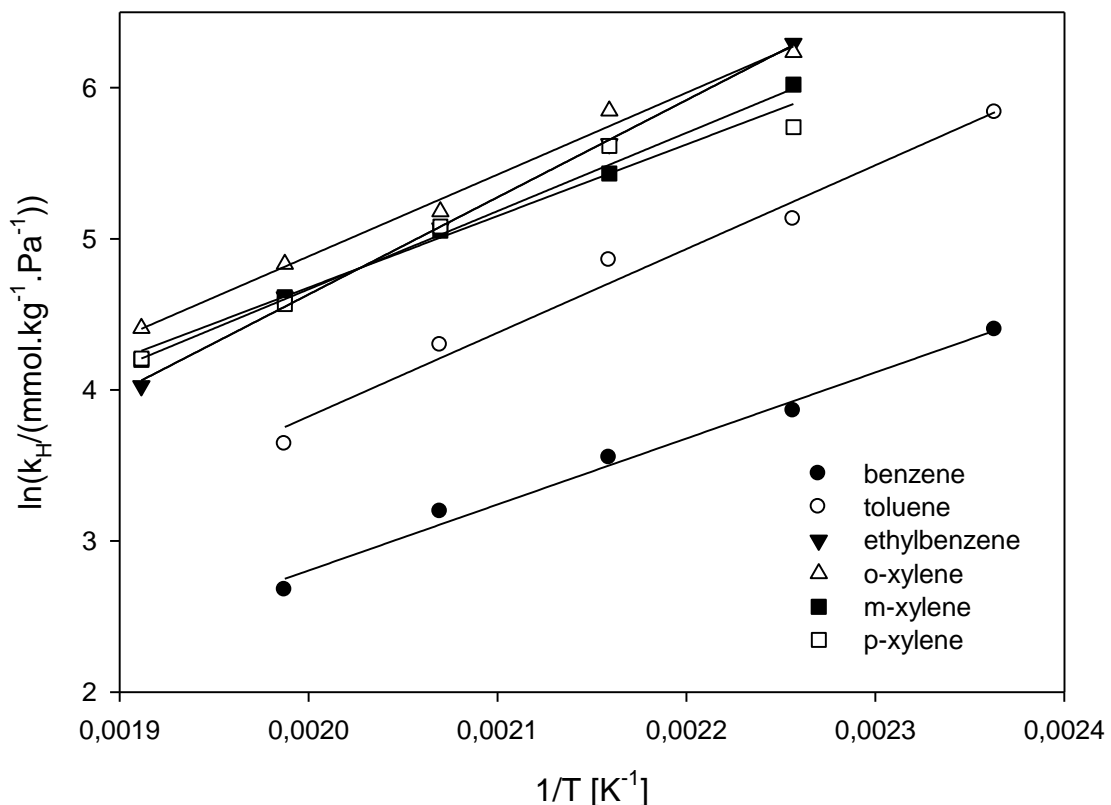
Az alkilaromások illesztett K_{HT} és C paramétereiket a T4.3.2 táblázatban tüntettem fel, a kísérleti pontokra történő illesztést a 4.3/1 ábra szemlélteti. A paraméterek ismeretében a van't Hoff egyenlet lehetővé teszi a Henry adszorpciós együttható pontos extrapolációját a mérési hőmérséklet tartományon kívüli hőmérséklet értékekre.

Az alkilaromások adszorpciós szabadentalpia-változást értékeit végtelen hígításban (ΔG_{ads}^0) a 3.5 fejezetben ismertetett 3.5.2 egyenlet alapján számítottam ki, a kapott értékeket a T4.3.1 táblázatban tüntettem fel.

A különböző hőmérsékleten meghatározott ΔG_{ads}^0 értékekből az adszorpciós entalpiaváltozás és entrópia változás a Gibbs-Helmholtz egyenlettel (4.3.2) meghatározható.

$$-\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \quad (4.3.2)$$

Vagyis ábrázolva az adszorpciós szabad entalpiaváltozást a hőmérséklet függvényében (4.3/1 ábra), a pontokra egy egyenest illeszthetünk, amely egyenes meredeksége az adszorpciós entrópia változást, a metszéspontja pedig az adszorpciós entalpiaváltozást adja. A kapott értékeket a T4.3.2 táblázat tartalmazza.



4.3/1 ábra: A Henry adszorpciós együttható hőmérséklet függése alkilaromások esetében (▼,●,□,△,○,■: kísérleti adatok, -: illesztett egyenlet)

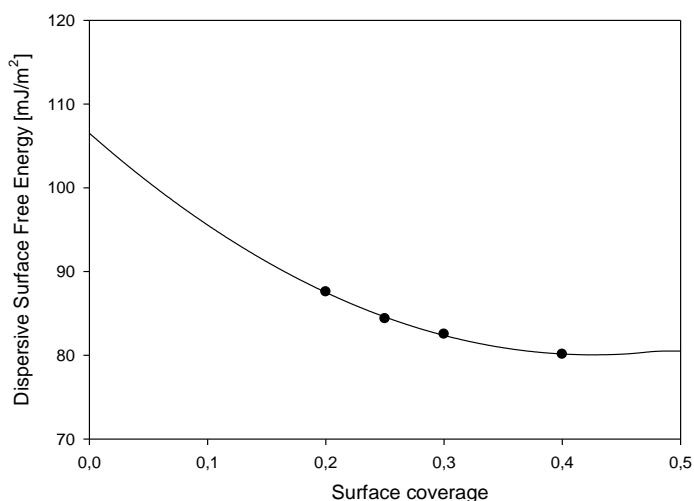
T4.3.2 Táblázat: Az alkil-aromások illetett K_{HT} és C paraméterei, és az adszorpció termodinamikai paraméterei.

Compounds	K_{HT} [K ⁻¹]	C [1]	ΔH_{ads}^0 [kJ/mol]	ΔS_{ads}^0 [J/mol.K]	T_b^* [K]	ΔH_b^{**} [kJ/mol]
Benzol	4372	-5,94	-32,7	-35,5	353,25	30,72
Toluol	5545	-7,27	-42,6	-47,0	383,78	33,18
Etil-benzol	6433	-8,23	-49,5	-54,0	409,34	35,57
<i>p</i> -Xilol	4736	-4,79	-35,9	-26,4	411,50	35,67
<i>m</i> -Xilol	5178	-5,69	-39,0	-32,7	412,25	35,66
<i>o</i> -Xilol	5416	-5,95	-41,0	-34,9	417,56	36,24

* Normális forráspont [99]

**Párolgási entalpia változás a normális forrásponton [100]

Megvizsgáltuk a zeolit felület homogenitását, úgy, hogy különböző felületi borítottság mellett megmértük a felület diszperziós energiáját. A mérést az SMS által gyártott SEA-iGC készülékkel végeztük el. A felületi borítottság függvényében a zeolit felület diszperziós energiájának alakulását a 4.3/2 ábra szemlélteti.



4.3/2 ábra: A DAY F20 zeolit diszperziós felületi energiája a felületi borítottság függvényében

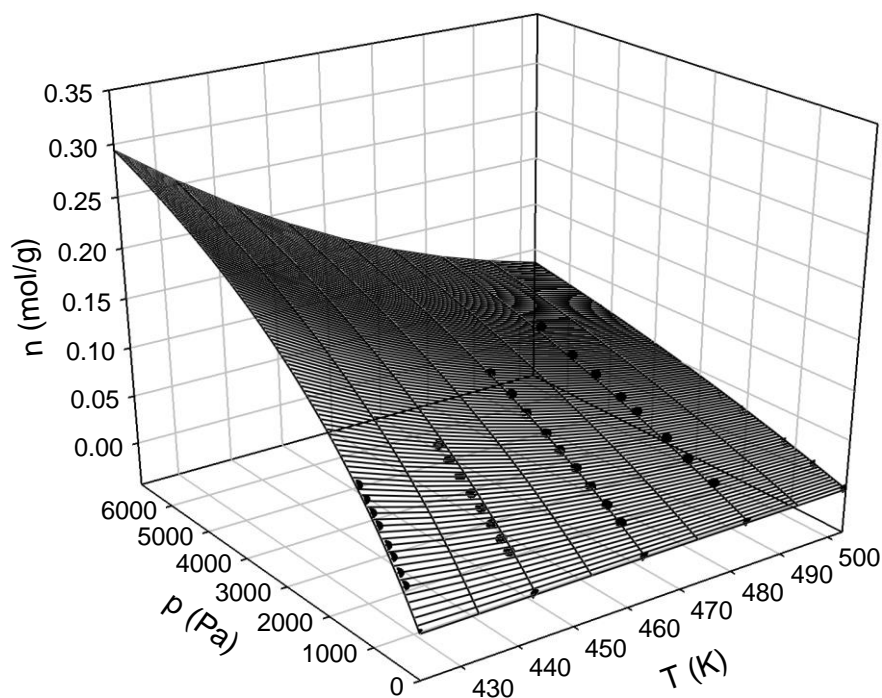
Azt tapasztaltuk, hogy a felület energetikailag inhomogén, vagyis a felületen vannak kevésbé aktív és aktív helyek. A nagyobb energiájú helyekről a deszorpció lassúbb, mint a

kiseb energiájú helyekről [62]. Mivel kis koncentráció esetében az aktívabb helyeken történő adszorpció dominál, így ennek megfelelően a felület diszperziós energiája nagyobb. A csúcsok szabálytalan formája, hosszú lefutása is erre enged következtetni. Ezért a kétszeres hőmérsékletfüggő többváltozós Langmuir izotermát illesztettük a mérési pontjainkra. Az így illesztett kétszeres modell egyenlet jobban leírta az adszorpciós izotermát, mint az egyszeres Langmuir egyenlet. Az egyenlet illesztett paraméterei a vizsgált aromás szénhidrogének esetében a T4.3.3 táblázatban találhatóak.

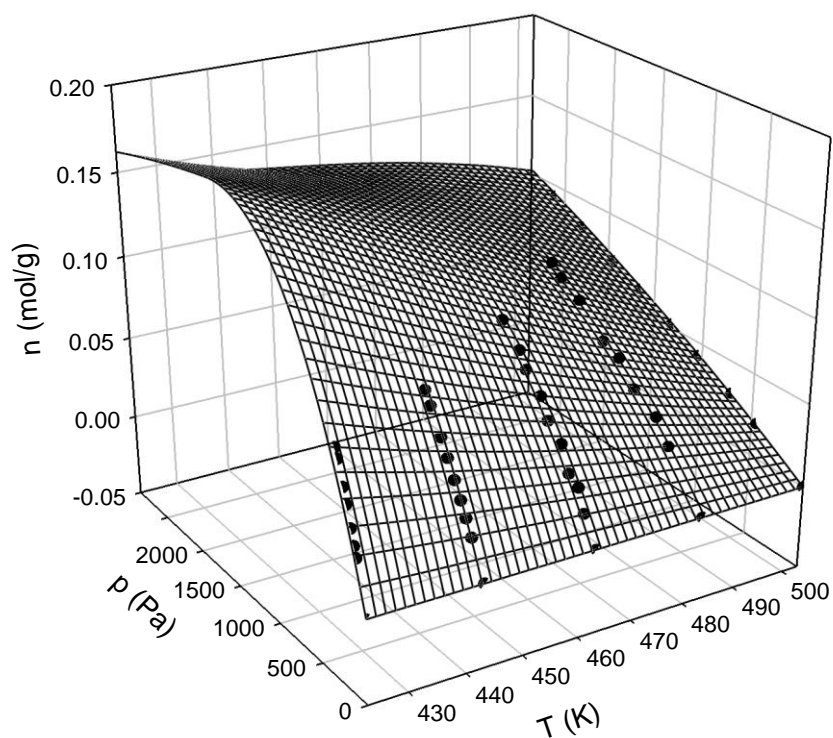
T4.3.3 táblázat: A többváltozós hőmérsékletfüggő kétszeres Langmuir egyenlet illesztett paraméterei

	a	b	c	d	e	f	g	h	R ²	SSE
m-xilol	1682	8,80E+06	-2,14E-03	1,355	4876	6,65E+06	-2,82E-04	0,14	0,981	5,13E-04
o-xilol	831,2	2,17E+07	-2,45E-02	14,32	12880	7,32E+06	-4,15E-04	0,22	0,973	7,73E-04
p-xilol	437,2	1,25E+07	4,06E-02	-21,89	1666	1,96E+07	-9,57E-03	5,39	0,993	1,94E-04
benzol	1224	1,91E+07	-5,07E-02	21,61	1007	8,48E+06	4,73E-02	-19,65	0,974	1,0E-03
etil-benzol	1926	1,60E+07	-9,22E-02	39,91	1632	5,28E+06	8,53E-02	-36,07	0,979	6,56E-04
metil-benzol	574,2	3,37E+06	-5,11E-01	-32,23	673	5,00E+06	5,99E-01	-11,91	0,971	1,10E-03

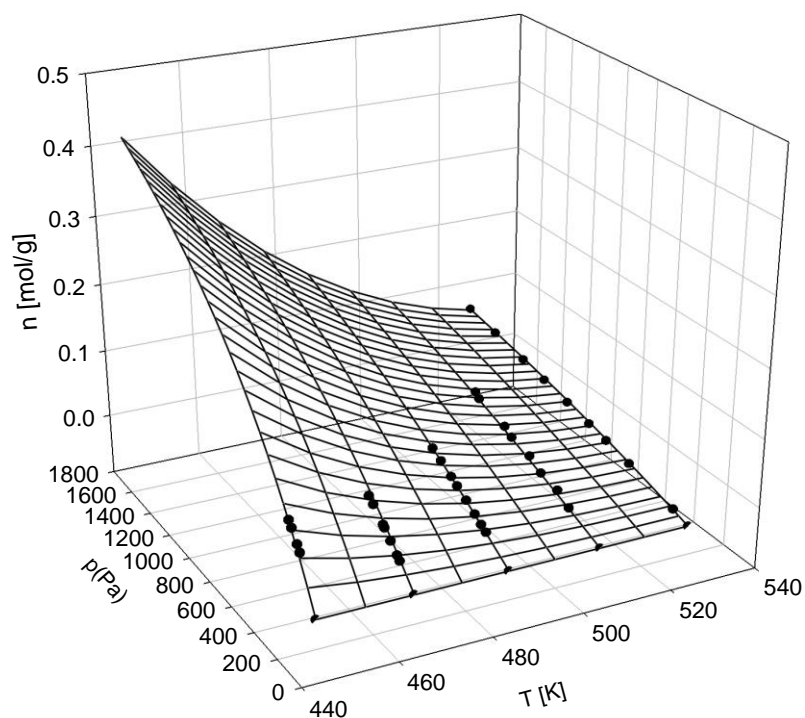
A többparaméteres hőmérsékletfüggő egyenlet paramétereinek ismeretében lehetőség van a mérési tartományon kívüli hőmérsékleteken is megbecsülni az aromás szénhidrogének adszorpcióját, így ez nem csak a mérési tartományban alkalmazható.



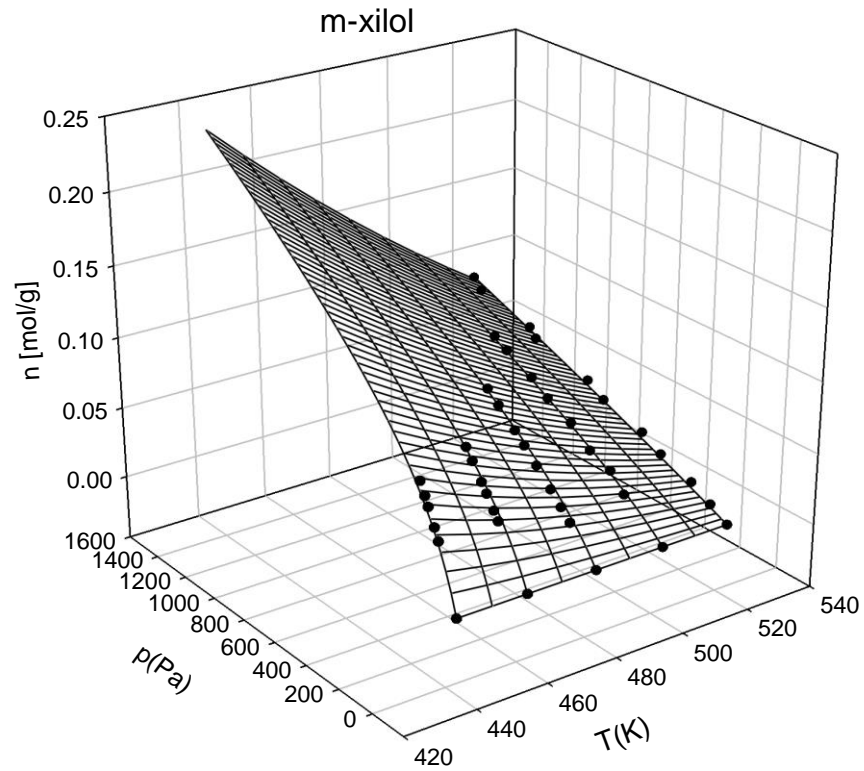
4.3/3 ábra. A benzol adszorpciós izotermái 3 dimenzióban ábrázolva (•: a mérési pontok, a rácsos felület az illesztett hőmérsékletfüggő adszorpciós izoterma)



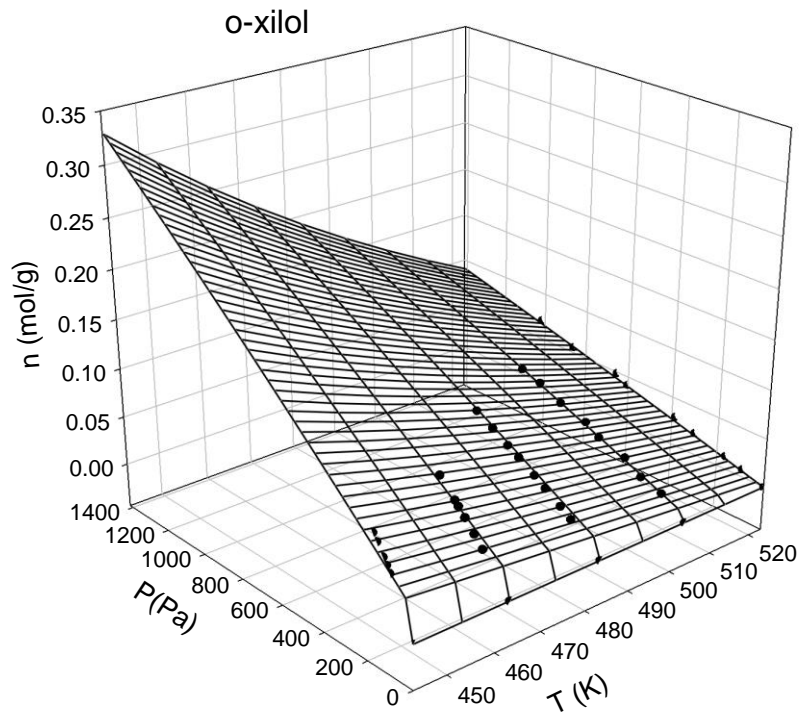
4.3/4 ábra. A metil-benzol adszorpciós izotermái 3 dimenzióban ábrázolva (•: a mérési pontok, a rácsos felület az illetett hőmérsékletfüggő adszorpciós izoterma)



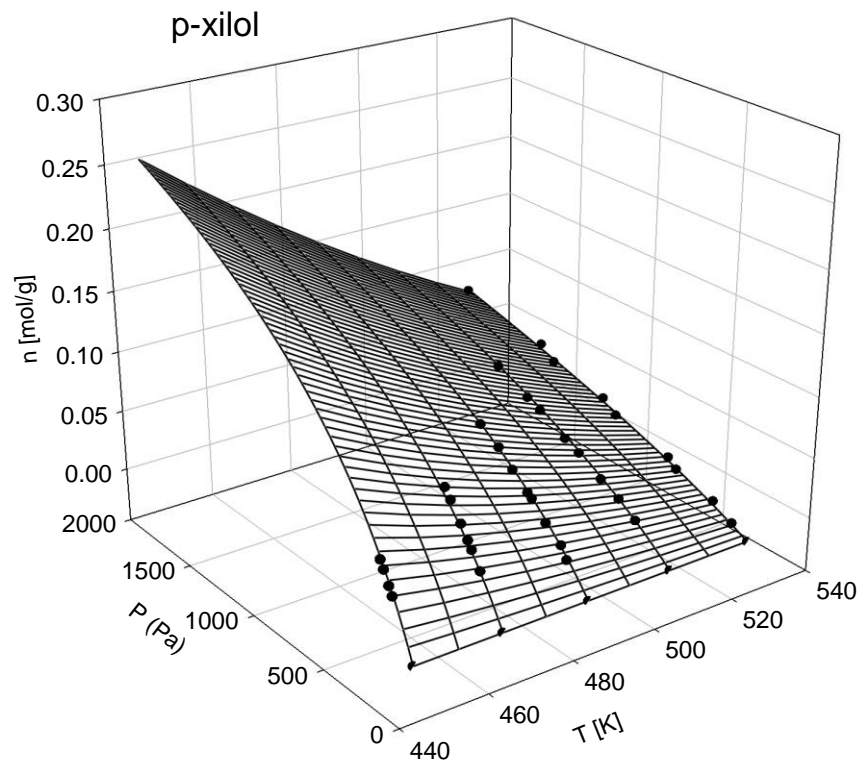
4.3/5 ábra. Az etil-benzol adszorpciós izotermái 3 dimenzióban ábrázolva (•: a mérési pontok, a rácsos felület az illetett hőmérsékletfüggő adszorpciós izoterma)



4.3/6 ábra. A m-xilol adszorpciós izotermái 3 dimenzióban ábrázolva (•: a mérési pontok, a rácsos felület az illesztett hőmérsékletfüggő adszorpciós izoterma)



4.3/7 ábra. A o-xilol adszorpciós izotermái 3 dimenzióban ábrázolva (•: a mérési pontok, a rácsos felület az illesztett hőmérsékletfüggő adszorpciós izoterma)



4.3/8 ábra. A p-xilol adszorpciós izotermái 3 dimenzióban ábrázolva (•: a mérési pontok, a rácsos felület az illesztett hőmérsékletfüggő adszorpciós izoterma)

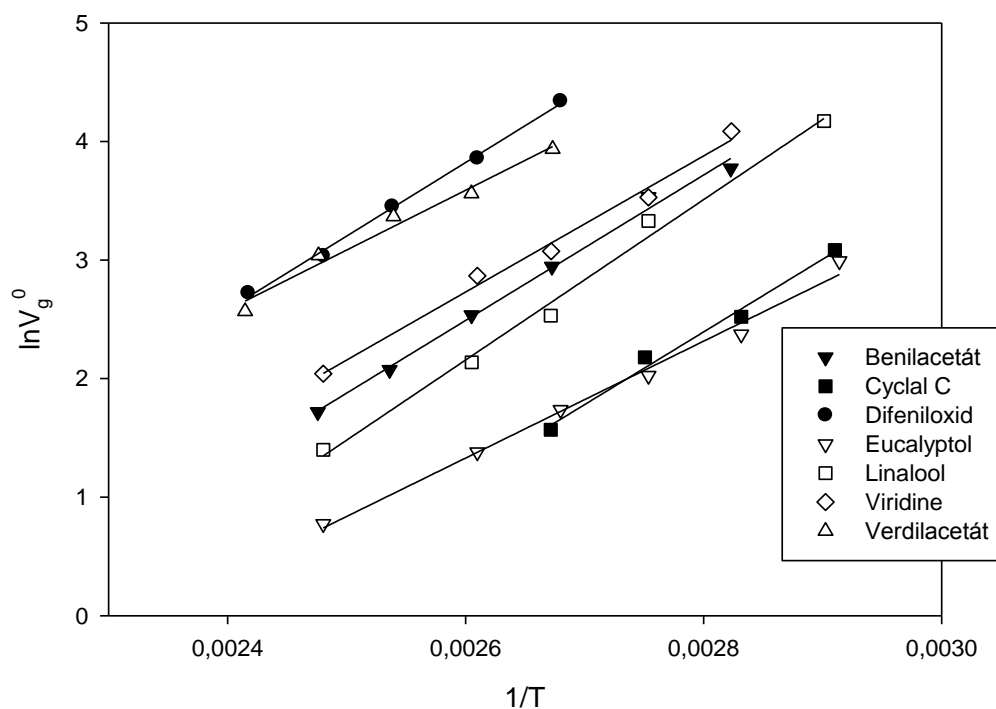
4.3.2 Illatanyagok adszorpciós vizsgálatainak eredménye standard pamut felületen

A standard pamut felületén adszorbeálódó illatanyagok esetében is több hőmérsékleten meghatároztam a végtelen hígítási retenciós térfogatot, abból a 3.5.2 egyenlet alapján kiszámoltam az illatanyagok adszorpciós szabad entalpiáját, a kapott értékeket a T4.3.4 táblázat tartalmazza.

T4.3.4 táblázat: Az illatanyagok standard pamut adszorbensen mért, végtelen hígítási fajlagos retenciós térfogat (V_g^0 [cm³/g]) és az adszorpciós szabad entalpia változás (ΔG^0 [kJ/mol]) értékei

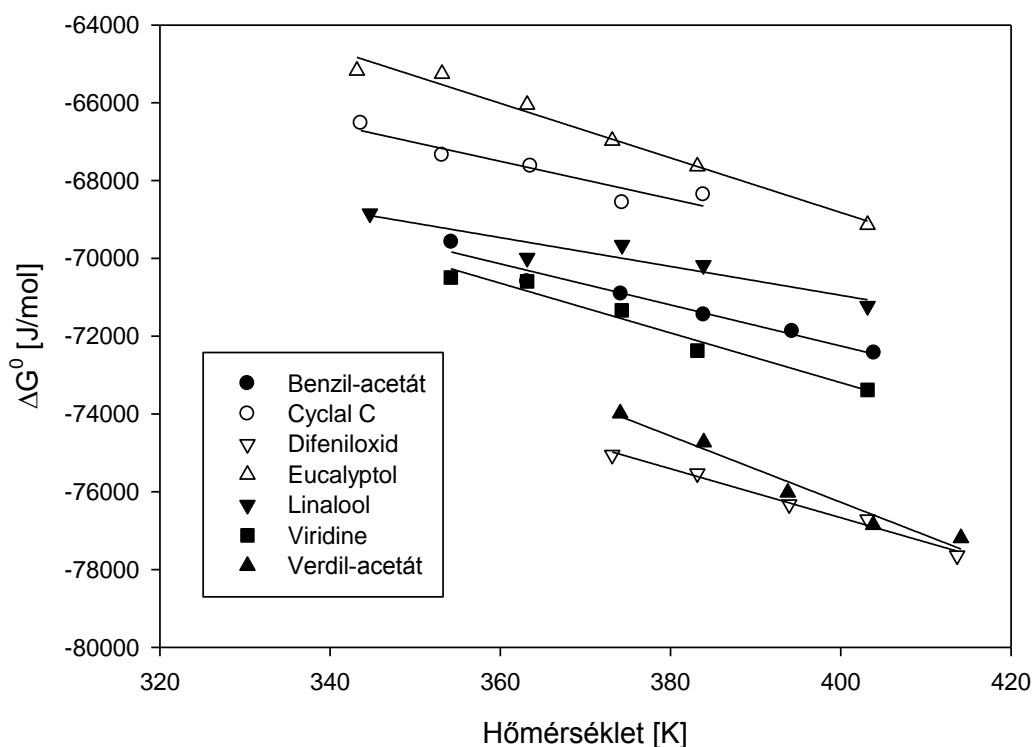
Benzil-acetát	T (K)	354,25	363,15	374,16	383,87	394,29	403,9
	V_g^0	43,51	34,16	18,99	12,62	7,95	5,57
	ΔG^0	-69,58	-70,60	-70,91	-71,45	-71,87	-72,43
Cyclal C	T (K)	343,61	353,15	363,54	374,31	383,85	
	V_g^0	31,02	21,87	12,45	8,85	4,80	
	ΔG^0	-66,52	-67,34	-67,62	-68,56	-68,36	
Difeniloxid	T (K)	373,15	383,15	393,94	403,15	413,66	
	V_g^0	76,80	47,45	31,59	20,81	15,23	
	ΔG^0	-75,05	-75,53	-76,33	-76,71	-77,64	
Eukaliptol	T (K)	343,15	353,15	363,15	373,15	383,15	403,15
	V_g^0	19,92	10,72	7,57	5,68	3,97	2,17
	ΔG^0	-65,17	-65,25	-66,05	-66,98	-67,63	-69,13
Linalool	T (K)	344,69	363,15	374,31	383,85	403,15	
	V_g^0	64,85	27,95	12,56	8,48	4,05	
	ΔG^0	-68,85	-69,99	-69,65	-70,17	-71,23	
Viridin	T (K)	354,19	363,15	374,27	383,15	403,15	
	V_g^0	59,51	34,10	21,64	17,58	7,70	
	ΔG^0	-70,49	-70,59	-71,34	-72,37	-73,38	
α -terpineol	T (K)	374,08	383,9	393,78	403,81	414,12	
	V_g^0	51,25	35,22	29,04	20,88	13,03	
	ΔG^0	-73,98	-74,73	-76,02	-76,85	-77,19	

A végtelen hígítási fajlagos retenciós térfogatok hőmérséklet-függéséből az illatanyagok adszorpciós entalpiaváltozás értékei meghatározhatók. Ábrázolva a V_g^0 értékek természetes alapú logaritmusát az $1/T$ függvényében (4.3/9 ábra), a kapott pontokra egyenest illesztve, az egyenes meredekségéből az adszorpciós entalpiaváltozás meghatározható.



4.3/9 ábra: Az illatanyagok adszorpciós entalpiaváltozásának meghatározása

A kapott adszorpciós entalpia és az adszorpciós szabad entalpiaváltozás értékeiből a már korábban ismertetett Gibbs-Helmholtz egyenlettel (4.2.7 egyenlet) az adszorpciós entrópia meghatározható. Ábrázolva az adszorpciós szabad entalpiaváltozást a hőmérséklet függvényében (4.3/10 ábra), a pontokra egy egyenest tudunk illeszteni, amely egyenes meredeksége az adszorpciós entrópia változást, a metszéspontja pedig az adszorpciós entalpiaváltozást adja. A kapott értékeket a T4.3.5 táblázat tartalmazza.

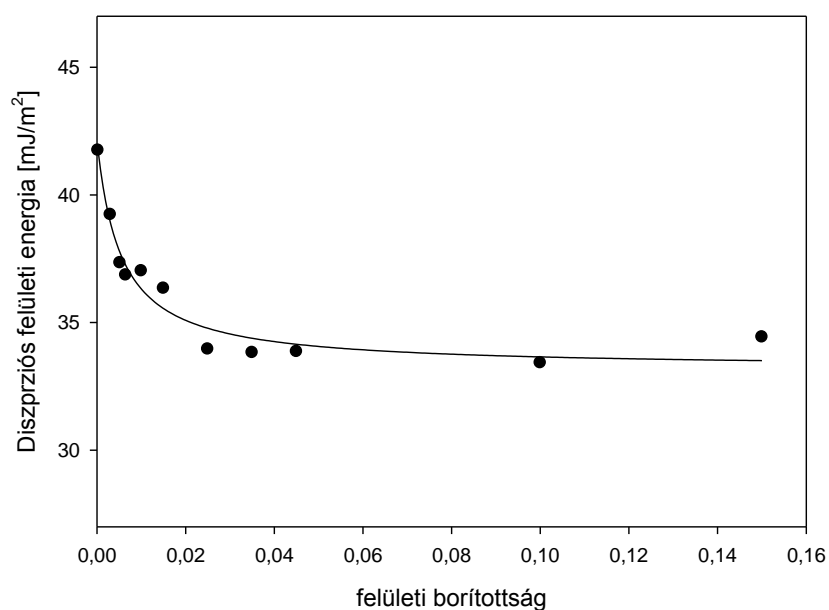


4.3/10 ábra: A ΔG^0 a hőmérséklet függvényében a standard pamut adszorbensen mért illatanyagok esetében

T4.3.5 táblázat.: Az illatanyagok adszorpciós termodinamikai paraméterei ΔH^0 and ΔS^0 standard pamuton

	ΔH^0 [kJ/mol]	ΔS^0 [J/mol*K]
Benzil-acetát	-51,13	-52,80
Cyclal C	-50,15	-48,22
Difeniloxid	-51,50	-62,92
Eukaliptol	-40,75	-70,19
Linalool	-56,12	-37,06
Viridin	-47,62	-63,94
α -terpineol	-42,21	-85,14

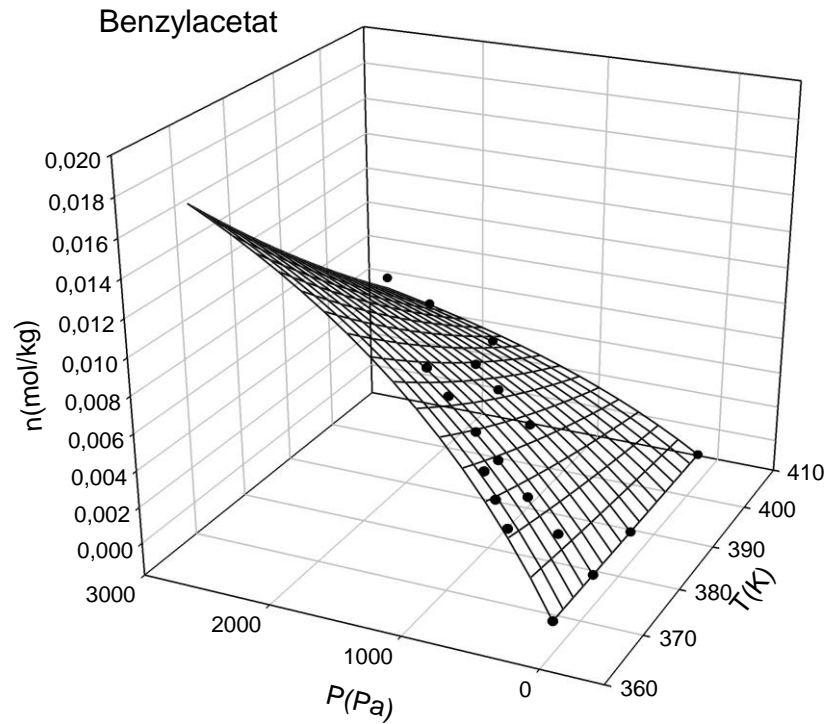
A standard pamut esetében is megvizsgáltuk a felületet energetikailag, és itt is azt tapasztaltuk, hogy a standard pamut is inhomogén energetikailag. A mérést eredményét az 4.3/11 ábra szemlélteti. Az eredmények alapján az illatanyagok adszorpciós izotermáira a Langmuir egyenletet illesztettem. Az illatanyagok adszorpciós izotermáira illesztett többváltozós hőmérsékletfüggő Langmuir egyenlet paraméterei a T4.3.6 táblázatban találhatóak.



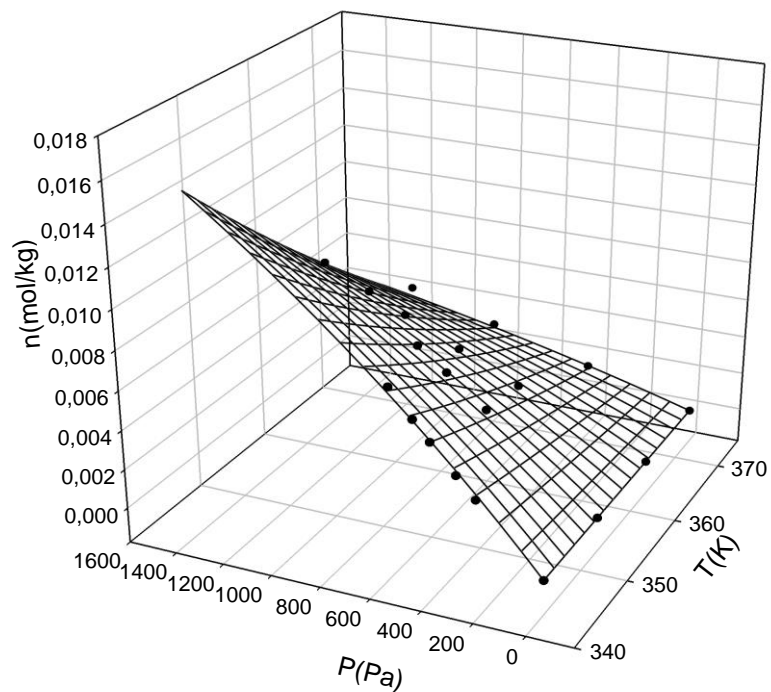
4.3/11 ábra: A standard pamut diszperziós felületi energiája felületi borítottság függvényében

T4.3.6 táblázat.: Az illatanyagok adszorpciós izotermáit modellező többváltozós hőmérsékletfüggő Langmuir egyenlet illesztett paraméterei

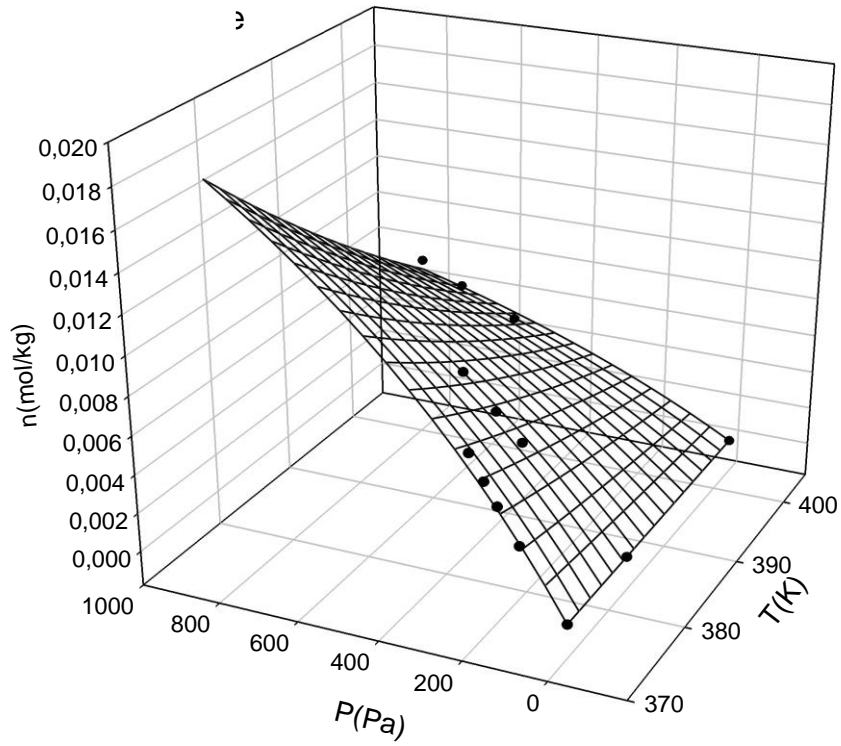
	a	b	c	d	r²
Cyclal C	547,40	1,73E+06	-1,66E-03	0,64	0,99
Benzil acetát	865,21	2,35E+06	-5,12E-04	0,22	0,96
difeniloxid	1108,33	2,30E+06	-9,56E-04	0,41	0,98
eukaliptol	677,20	3,41E+06	-5,40E-04	0,22	0,97
Linalol	1163,31	1,62E+06	-2,39E-04	0,10	0,94
α-terpineol	716,22	2,83E+06	-1,53E-03	0,64	0,98
Viridin	1114,29	2,33E+06	-3,07E-04	0,13	0,93



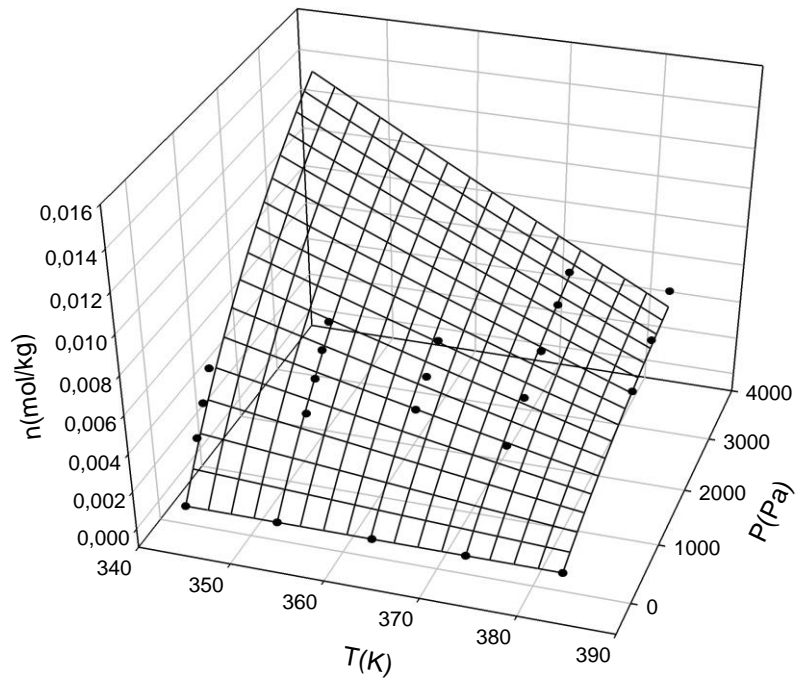
4.3/12 ábra: A benzil-acetát adszorpciós izotermái 3 dimenzióban ábrázolva (•: a mérési pontok, a rácsos felület az illetztett hőmérsékletfüggő adszorpciós izoterma)



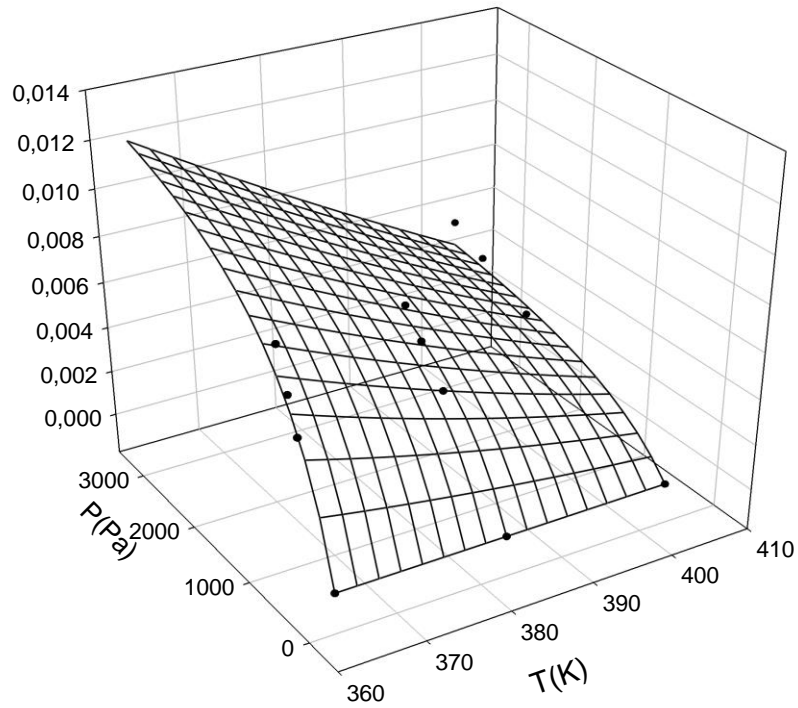
4.3/13 ábra. A Cyclal C adszorpciós izotermái 3 dimenzióban ábrázolva (•: a mérési pontok, a rácsos felület az illetztett hőmérsékletfüggő adszorpciós izoterma)



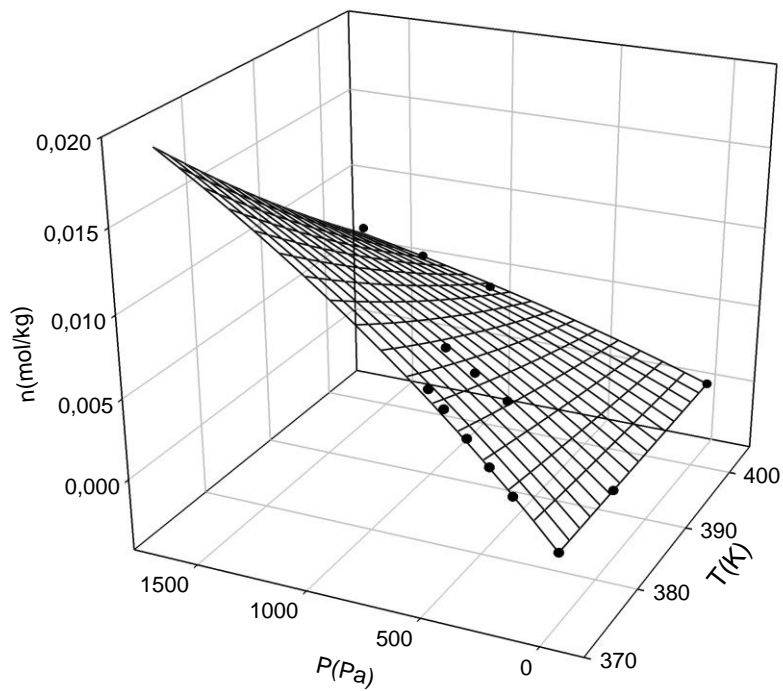
4.3/14 ábra. A difeniloxid adszorpciós izotermái 3 dimenzióban ábrázolva (•: a mérési pontok, a rácsos felület az illetett hőmérsékletfüggő adszorpciós izoterma)



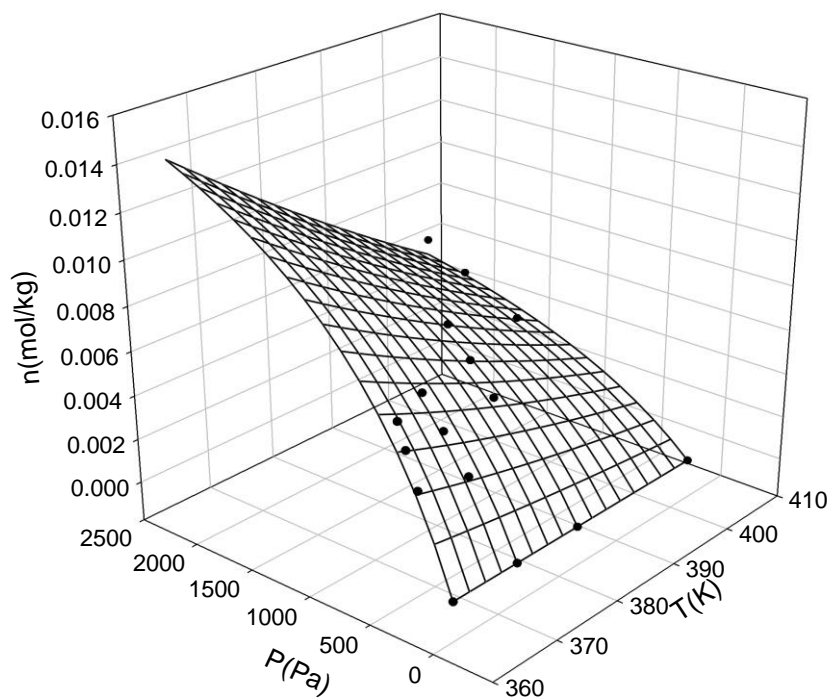
4.3/15 ábra. Az eukaliptol adszorpciós izotermái 3 dimenzióban ábrázolva (•: a mérési pontok, a rácsos felület az illetett hőmérsékletfüggő adszorpciós izoterma)



4.3/16 ábra. A linalool adszorpciós izotermái 3 dimenzióban ábrázolva (•: a mérési pontok, a rácsos felület az illesztett hőmérsékletfüggő adszorpciós izoterma)



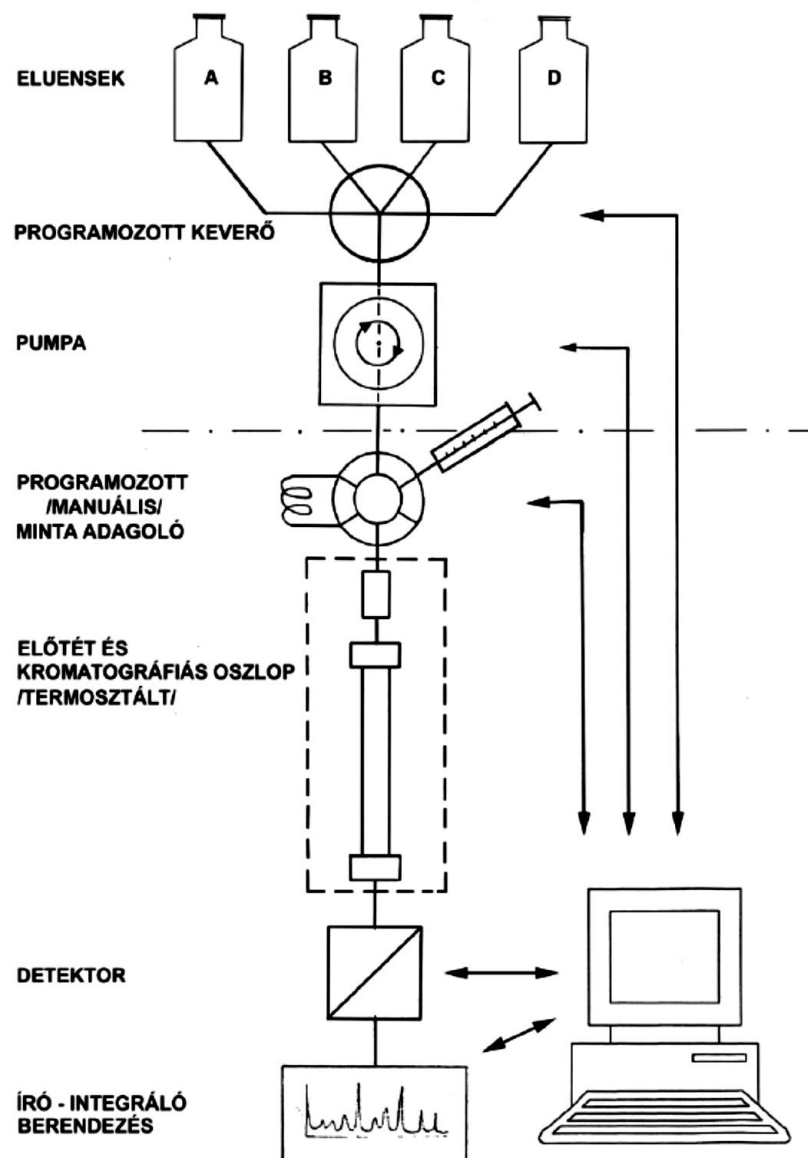
4.3/18 ábra. Az α -terpineol adszorpciós izotermái 3 dimenzióban ábrázolva (•: a mérési pontok, a rácsos felület az illesztett hőmérsékletfüggő adszorpciós izoterma)



4.3/17 ábra. A viridin adszorpciós izotermái 3 dimenzióban ábrázolva (•: a mérési pontok, a rácsos felület az illetett hőmérsékletfüggő adszorpciós izoterma)

4.4. A kromatográfia analitikai alkalmazás

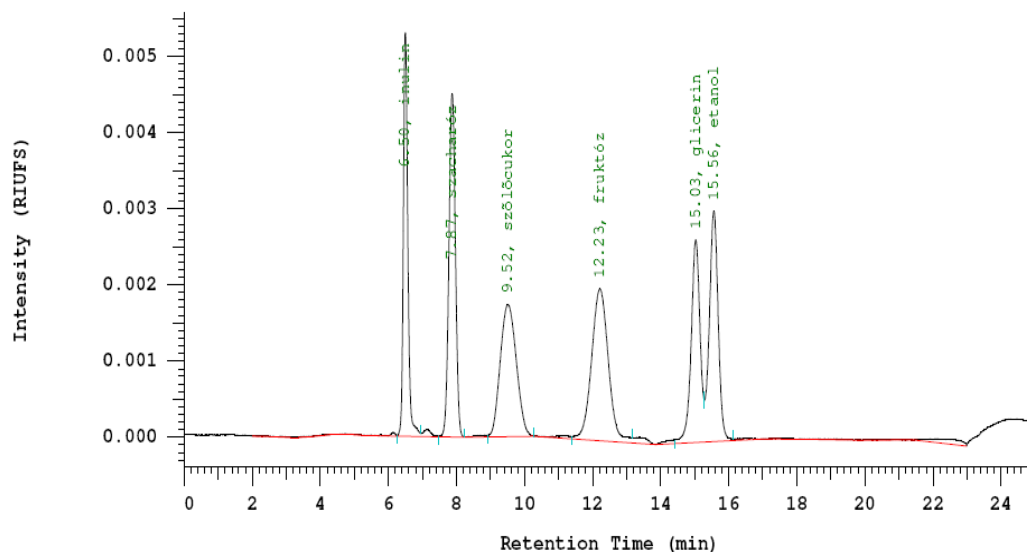
Kutatásaim során a kromatográfias technikát analitikai módszerként is alkalmaztam, minőségi es mennyiségi analízis céljából. Bioenergetikai kísérleteink során a hidrolízis és fermentációs folyamatok nyomon követésére nagyhatékonyságú folyadékkromatográfias (HPLC = High Performance Liquid Chromatography) módszert használtam. A HPLC a biokémiában és analitikai kémiában vegyületek elválasztására, azonosítására és mennyiségi meghatározására gyakran használt kromatográfias eljárás. A HPLC rendszer felépítése a 4.4/1 képen látható.



4.4/1 ábra. Folyadékkromatográf felépítése [108]

Az analízishez polimer bázisú mátrixszal töltött Aminex HPX 87C oszlopot (Bio-Rad) alkalmaztunk. Eluensként bidesztvizet használtunk, 0,6 ml/perc áramlási sebességgel. A HPLC

rendszer törésmutató (RI) detektorral volt felszerelve. Az oszlopon jól szétváltak a különféle cukrok, az inulin és az alkoholok, ahogy az az alábbi kromatogramon (4.4/2. ábra) látható.



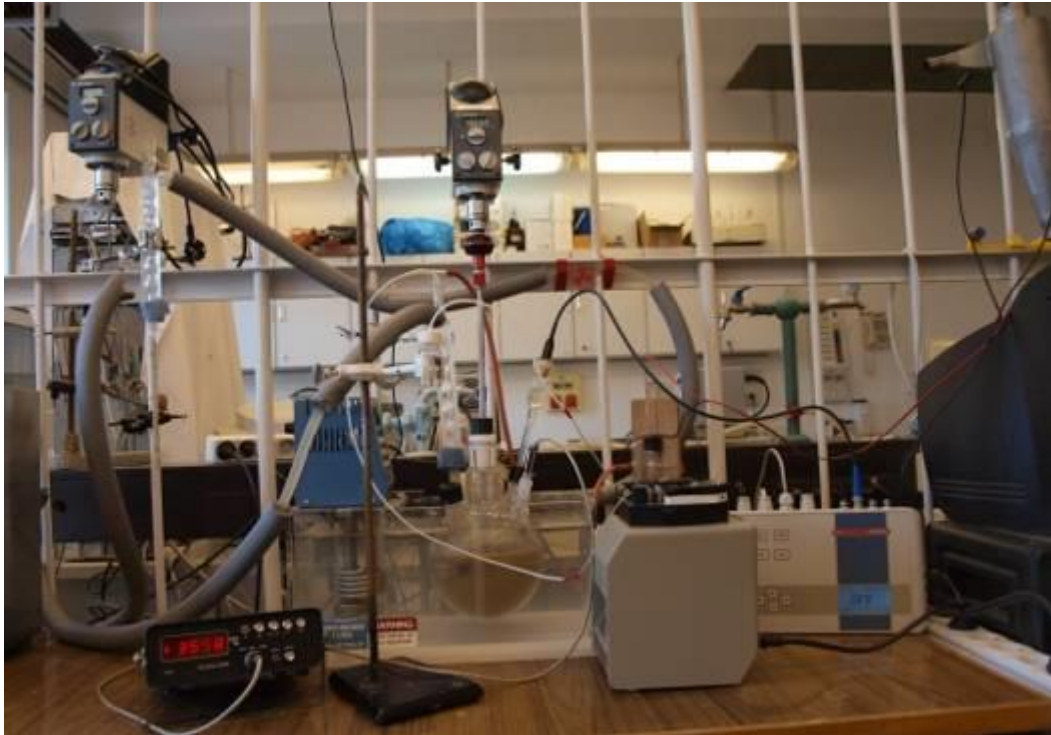
4.4/2 ábra Aminex HPX 87C oszlopon szétválasztott standard anyagok HPLC kromatogramja

A csicsóka szárazanyag-tartalmát 105°C hőmérsékleten, szárítószekrényben, tömegállandóságig történő szárítással, szerves szárazanyag-tartalmát 550 °C hőmérsékleten végzett, égetőkemencés izzítással határoztuk meg.

4.4.1. Kísérletek leírása

Az enzimes hidrolízis és fermentációs kísérleteket egy laboratóriumi üveg-reaktorban végeztük, amely mechanikus keverővel, pH mérővel, digitális hőmérővel és visszacsepegő vízhűtővel ellátott 2 literes gömblombik volt (4.4/3 kép). A visszacsepegő hűtőben keringtetett hűtőfolyadék hőmérsékletét MiniChiller-rel szabályoztuk. A reaktorban lévő zagy kevertetését Heodolph RZR 2021 típusú, digitális vezérlésű, túlmelegedés elleni védelemmel ellátott pálcás keverőmotorral forgatott teflonbevonatú, kétszárnyas keverőszárral végeztettük, amely rugalmas kuplunggal csatlakozott a meghajtó-egységhez. A keverőszárat BOLA gyártmányú, légmentes zárast biztosító teflon vezetőhüvelyen át vezettük be a reakciótérbe. A hőmérséklet mérését digitális hitelesített termoelemes hőmérővel végeztük. A reakcióelegy pH-ját Radelkis gyártmányú, RA-0903P típusú kombinált üvegelektroddal mértük és Consort C831 típusú digitális kijelzésű készülékkel vezérelt vegyszeradagoló perisztaltikus pumpával szabályoztuk. A szabályzáshoz 0,5 V/V% NH₄OH-oldatot használtunk.

A hidrolízis és fermentációs kísérletek során meghatározott időszakonként mintát vettem az elegyből és HPLC-vel meghatároztuk az oldat inulin, cukor (szacharóz, glükóz, fruktóz), illetve etanol tartalmát.



4.4/3. kép Laboratóriumi bioreaktor

A fermentációhoz *Saccharomyces cerevisiae* típusú, aktív szárított borélesztőt (Harmath Ker. Bt.) használtunk, amely legalább 15 milliárd élő élesztő sejtet tartalmazott grammonként.

Az élesztőt tízszeres mennyiségű, 35-40°C hőmérsékletű vízben elkevertük és a rehidratációhoz 15 percig állni hagytuk egy 36°C hőmérsékletű termosztát szekrényben. Ezután a szaporodás beindítása érdekében ugyanannyi mennyiségű cukorcefre-oldattal összekevertük és 15-20 percig állni hagytuk, majd hozzáadtuk a cukorcefre főtömeghez.

4.4.1.1 Inulin enzimes hidrolízisének kísérleti leírása endo-inulináz enzimmel

Először technikai inulinon (Frutafit IQ) végeztük el az enzimes hidrolízist, hogy tapasztalatokat szerezzünk arra vonatkozóan, hogy adott inulin koncentráció mellett mennyi inulináz szükséges a monoszacharidokká történő bomláshoz, illetve mennyi ideig kell végezni a hidrolízist.

A kísérletek során endo-inulináz enzimmel (Novozym 960) dolgoztunk, amit *Aspergillus niger* gombából nyertek ki. Ez az enzim folyadék fázisban, glicerines oldatban kerül forgalomba. Az endo-inulináz enzim maximális aktivitásához az optimális hőmérséklet 60 °C, illetve a pH = 5 körüli kémhatás, ezért az enzimes hidrolízist ezen paraméterek mellett végeztük. A szükséges elméleti enzim mennyiségét a Sigma-Aldrich által megadott 321 UNI/g enzim aktivitás, illetve az oldat sűrűségének (1,167 g/ml) ismeretében határoztuk meg.

Az inulinnal végzett 72 órán keresztül folytatott kísérletnél a kiindulási oldat összetétele és a főbb paraméterek a T4.4.1 táblázatban találhatóak. Az enzim mennyiségének a növelésével az volt a célunk, hogy a hidrolízis teljesen lejátszódjék.

T4.4.1 táblázat Az enzimes hidrolízis kísérlet adatai

Összetevő	Mennyiség
Inulin (g)	20
Ioncserélt víz (g)	180
m/m%-os összetétel inulinra (%)	10
Elméletileg szükséges enzim mennyisége (ml)	1,2
Hozzáadott enzim mennyisége (×5) (ml)	6

4.4.1.2 Inulin enzimes hidrolízise endo- és exo-inulináz enzimkeverékkel

Kísérleteinket vegyes endo- és exo-inulináz enzimet tartalmazó keverékkel (Sigma-Aldrich) végeztük, amelyet szintén *Aspergillus niger* gomba törzsből vontak ki. Míg az endo típusú enzim középről, addig az exo a láncvégekről kezdi bontani a fruktózpólimer szénhidrát láncot. Szilárd halmazállapotú, és halvány barna színű. Az aktivitását 26,7 U/mg-ban határozták meg, 37 °C hőmérsékleten és pH = 4,1 kémhatású oldatban.

Az enzimes hidrolízist először technikai inulinon (Frutafit IQ) hajtottuk végre 47 órán keresztül. A kiindulási oldat összetételét és a mérés főbb paramétereit a T4.4.2 táblázat tartalmazza.

T4.4.2 táblázat Az enzimes hidrolízis kísérlet adatai

Összetevő	Mennyiség
Inulin (g)	17
Ioncserélt víz (g)	270
m/m%-os összetétel inulinra (%)	5,9
Hozzáadott enzim mennyisége (mg)	24
Hozzáadott enzim egységek száma (U)	641

4.4.1.3 Csicsóka szuszpenzió enzimes hidrolízise endo- és exo-inulináz enzimkeverékkel

Endo- és exo-inulináz enzimkeverékkel elvégeztem a csicsóka szuszpenzió enzimes hidrolízisét, 24 órás reakcióidővel 37°C hőmérsékleten, 4,1 pH mellett. A kiindulási oldathoz a bemért fagyasztott csicsókát (4.4/4 kép, szárazanyag tartalma 21,3 m/m%) először nagyobb darabokra (kb. 1-2 cm) vágtuk, 4.4/5 kép, majd egy Retsch típusú darálóban (4.4/6 kép) ioncserélt vízzel daráltuk (2 percig 6000 1/perc, 1 percig 7000 1/perces fordulatszámon).



4.4/4 kép Csicsóka-gumók



4.4/5. kép Aprított csicsóka



4.4/6 kép RETSCH aprító



4.4/7 kép Csicsóka szuszpenzió

A kiindulási elegy összetételét a T4.4.3 táblázat tartalmazza.

T4.4.3 táblázat: A kiindulási elegy összetétele csicsóka szuszpenzió enzimes hidrolízise esetén

Összetevő	Mennyiség
Nedves csicsóka (g)	501
Száranyag tartalom (m/m%)	21,3
Száraz csicsóka (g)	106,6
Hozzáadott ioncserélt víz (g)	465
m/m% összetétel inulinra (%)	≈ 6
Hozzáadott enzim mennyisége (mg)	21,8
Hozzáadott enzim egységek száma (U)	582

4.4.1.4 Csicsóka szuszpenzió enzimes (endo-,exo-inulináz) hidrolízisével kapott cukor oldat fermentációja

Az alkoholos fermentációhoz felhasznált, a csicsóka szuszpenzió enzimes (endo- és exo-inulináz) hidrolízisével kapott cukor oldat (lásd. 4.4.1.3. fejezet) HPLC méréseink szerint csak monoszacharidokat tartalmazott. A kiindulási oldat összetétele és a hozzáadott élesztő-, és vitamin mennyiségek a T4.4.4 táblázatban találhatóak.

T4.4.4 táblázat A csicsóka-inulin hidrolízisével keletkezett cukorcefre fermentáció kiindulási oldat összetétele

Összetevő	Mennyiség
Glükóz (g/l)	18,96
Fruktóz (g/l)	60,36
Szacharóz (g/l)	0
m _{oldat} (g)	≈900
Karbamid (g)	0,209
Tracemix (g)	0,0002
Vitamix (g)	0,0002
MgSO ₄ *7H ₂ O (g)	0,0004
Élesztő (g)	1,00

4.4.2.2 Csicsóka szuszpenzió enzimes (endo-, exo-inulináz) hidrolízise és fermentációja összevonva

Mivel az inulin hidrolíziséhez felhasznált endo- és exo-inulináz enzimkeverék optimális alkalmazási paraméterei (37°C, pH = 4,1) közel állnak a fermentációs paraméterekhez (36°C, pH = 4,3), ezért összevonva, azonos műveleti paraméterek alkalmazásával (36°C, pH = 4,1) is megvizsgáltuk a csicsóka szuszpenzió endo- és exo-inulináz enzimes hidrolízisét és fermentációját. A csicsóka-szuszenzió összetételét és az enzimes hidrolízis adatait T4.4.5 táblázat tartalmazza. 6 óra hidrolízis után elvégeztük a beoltást és 42 órán keresztül fermentáltuk az oldatot. A fermentációs kísérlethez felhasznált oldat kiindulási összetétele és a hozzáadott élesztő-, és vitaminok mennyisége a T4.4.6 táblázatban található.

T4.4.5 táblázat: A csicsóka-szuszenzió összetétele és az enzimes hidrolízis adatai

Összetevő	Mennyiség
Nedves csicsóka (g)	703
Szárazanyag tartalom (m/m%)	24,4
Száraz csicsóka (g)	171,5
Hozzáadott ioncserélt víz (g)	534
m/m% összetétel inulinra (%)	≈ 7
Hozzáadott enzim mennyisége (mg)	8
Hozzáadott enzim egységek száma (U)	213,6

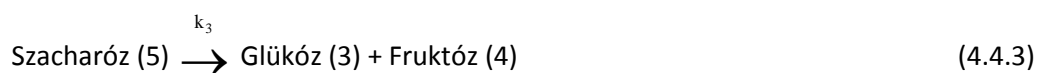
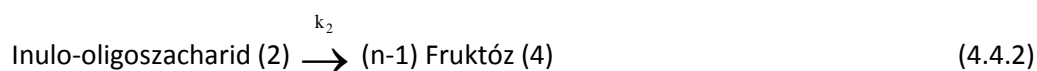
T4.4.6 táblázat Az összevont fermentációs kísérlethez felhasznált oldat kiindulási összetétele

Összetevő	Mennyiség
Inulin (g/l)	47,28
Glükóz (g/l)	7,53
Fruktóz (g/l)	43,39
Szacharóz (g/l)	6,01
m_{oldat} (g)	≈1100
Karbamid (g)	0,209
Trace mix (g)	0,0002
Vita mix (g)	0,0002
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	0,0004
Élesztő (g)	1,00

4.4.2 A csicsóka elcukrosításának és a fermentációjának kinetikai vizsgálata

Az enzimes hidrolízis során a reagensek koncentrációk időbeni változását az 4.4/8 ábra szemlélteti. A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a csicsóka egyszerű őrlésével előállított hígított pép hidrolízise gyors és hatékony volt. Az inulin és szacharóz mono-szacharidokká történő degradációja inulináz enzimmel (aktivitási fok 1U/g szacharóz) gyakorlatilag hat óra reakció idő alatt befejeződött 96,7% konverziós fokkal. Eredményeink megegyeznek Sirisansaneeyakul és munkatársai [101], illetve Ohta és munkatársai [102] tanulmányaiban bemutatott gyors hidrolízissel, amit *Apargalus Niger*-ből előállított inulináz enzimmel végezték el.

A hidrolízis egymás utáni és párhuzamos reakciókkal modellezhető, amely reakciók paramétereit a kísérleti adatokra illeszthetők. A szénhidrátok hidrolízisének folyamatát az alábbi egyenletekkel írtam le.



A hidrolízises reakciók kinetikája véleményem szerint az alábbi első és másodrendű sebességi egyenletekkel írható le.

$$\frac{d[1]}{dt} = -k_1[1] \quad (4.4.4)$$

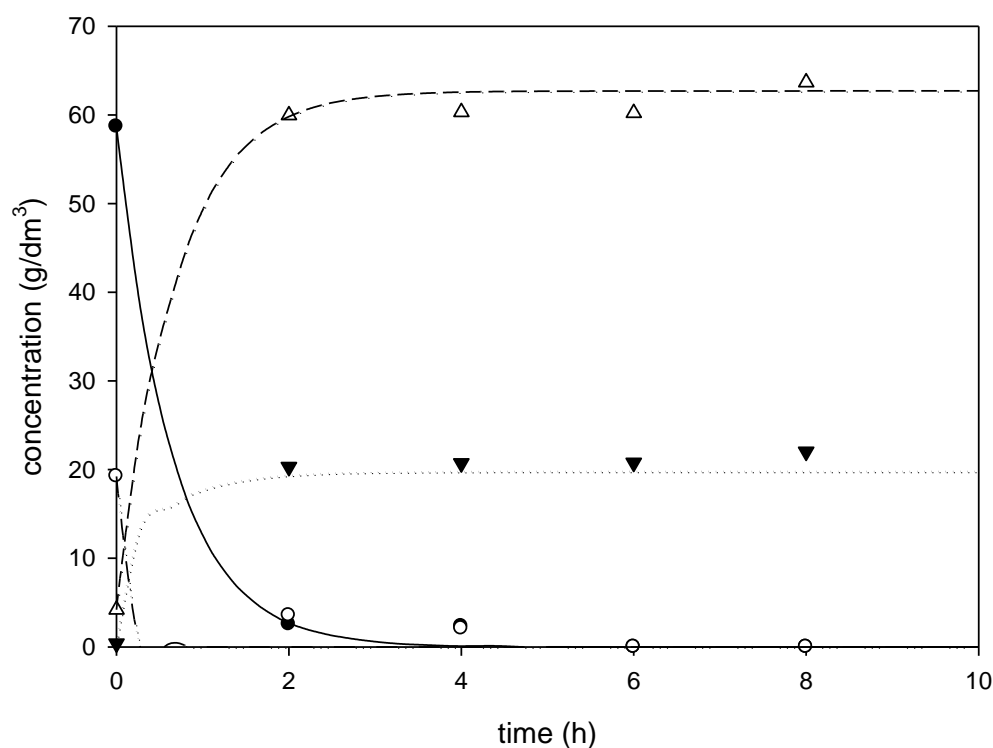
$$\frac{d[2]}{dt} = k_1[1] - k_2[2] \quad (4.4.5)$$

$$\frac{d[3]}{dt} = k_1[1] + k_3[5] \quad (4.4.6)$$

$$\frac{d[4]}{dt} = k_1[1] + (n-1)k_2[2] + k_3[5] \quad (4.4.7)$$

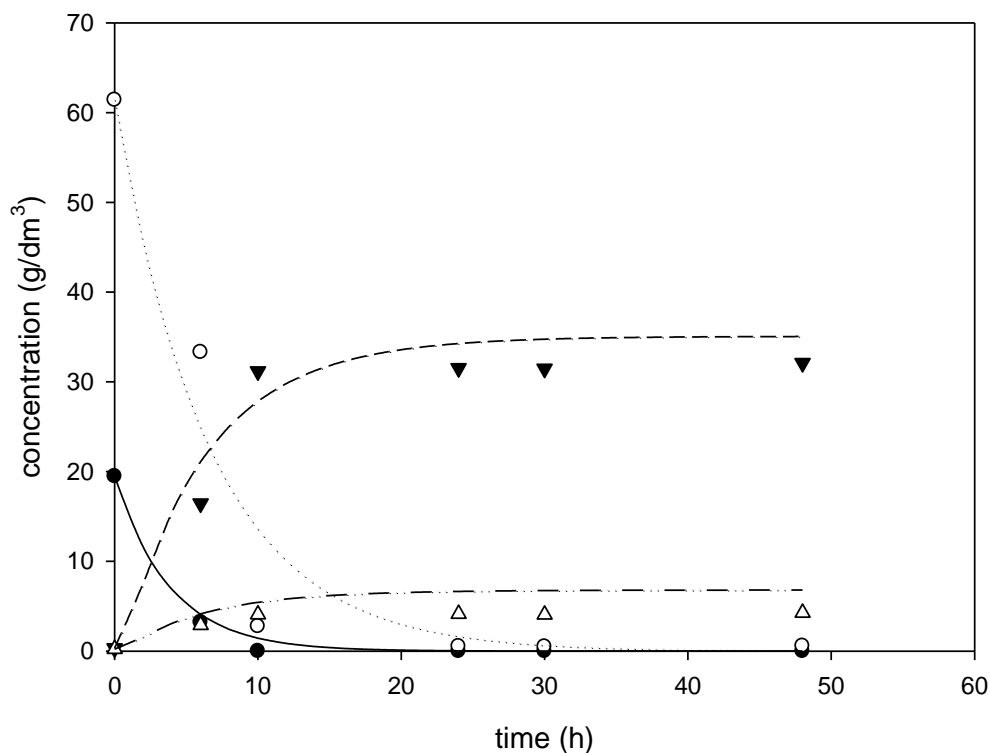
$$\frac{d[5]}{dt} = -k_3[5] \quad (4.4.8)$$

A lineáris rendszerű első rendű differenciális egyenleteket numerikusan oldottam meg, a 4-8 egyenletek sebességi állandóit a legkisebb négyzetek módszerével határoztam meg. A különböző cukrok és az inulin koncentrációinak mért és számított időbeni változását a 4.4/8 ábra szemlélteti, az következő illesztett optimális sebességi állandóak alkalmazásával ($k_1 = 4.28e-4$ 1/s, $k_2 = 1.64e-3$ 1/s, $k_3 = 9.78e-3$ 1/s). A szénhidrátok számított koncentráció-változásai szépen egyeznek a mérési adatokkal, az alkalmazott egyenlet jól leírja a hidrolízis folyamatát. A sebességi állandók alapján a leglassúbb folyamatnak az inulin részleges hidrolízise bizonyult.



4.4/8 ábra: A csicsóka inulináz enzimmal végzett hidrolízise során az inulin (●) és a szacharóz (O) mért fogyása, illetve a glükóz (▼) és fruktóz (Δ) termelődése a reakció idő függvényében, valamint a meghatározott sebességi állandókkal számított koncentráció profilok (fruktóz – pontozott vonal; glükóz – szaggatott vonal; inulin – folyamatos vonal; szacharóz – pont-vessző vonal)

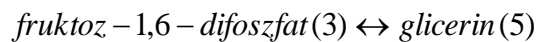
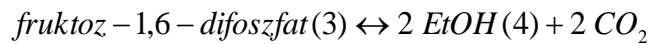
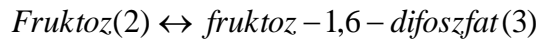
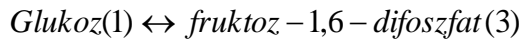
A cukrok fogyásának ütemét és az etanol termelődését az idő függvényében a 4.4/9 ábra szemlélteti. A fermentáció befejezettnek mondható volt az utolsó beoltástól számítva 15 óra után, amikor is az etanol végleges koncentrációja $31,5 \text{ g/dm}^3$ volt és így a hatásfok 80% lett. A konverziós hatásfokot a mért etanol hozam és az inulonból számított elméleti etanol hozam százalékos arányaként fejeztük ki. A kísérleteink során kapott etanol hozam kisebb volt, mint amit Onsoy és munkatársai [103] mértek. Tanulmányukban a savas hidrolízis után végeztek fermentációt *Zymomonas mobilis* enzimmal és így 83,19 % etanol hozamot értek el. Thuesombat és munkatársai is nagyobb hozamot értek el, 88% konverziós fokot [104], kísérleteik során a csicsóka savas hidrolízise után *Saccharomyces cerevisiae* élesztőt alkalmaztak a fermentációhoz. Ugyanakkor, Szambelan és munkatársai [105] is hozzánk hasonló hatásfokot értek el (67-80%), csicsóka savas és enzimes hidrolízise után végzett élesztős fermentációval.



4.4/9 ábra: A csicsóka hidrolízisével nyert cukor oldat fermentációja során mért koncentráció eredmények időbeni változása (etanol - ▼; fruktóz - ●; glükóz - O; és glicerín - Δ) és a

számított sebességi állandókkal számított koncentráció profilok (etanol – pont, vessző vonal;
fruktóz – pontozott vonal; glükóz – szaggatott vonal; glicerín – folyamatos vonal)

A fermentációt négy egymás utáni egyensúlyi reakcióval modelleztem, amely reakciók paramétereit a kísérleti adatokra illeszttem. A szénhidrátok hidrolízisének folyamatát az alábbi egyensúlyi reakció egyenletekkel írtam le.



A fermentáció kinetikájának leírására az alábbi első és másodrendű sebességi egyenletekből álló differenciál-egyenlet rendszert javasoltam.

$$\frac{dx(1)}{dt} = -k_1x(1) + \frac{k_1x(1)}{K_1}$$

$$\frac{dx(2)}{dt} = -k_2x(2) + \frac{k_2x(2)}{K_2}$$

$$\frac{dx(3)}{dt} = k_1x(1) - \frac{k_1x(1)}{K_1} + k_2x(2) - \frac{k_2x(2)}{K_2} - k_3x(3) + \frac{k_3x(3)}{K_3} - k_4x(3) + \frac{k_4x(3)}{K_4}$$

$$\frac{dx(4)}{dt} = 2 * k_3x(3) - 2 * \frac{k_3x(3)}{K_3}$$

$$\frac{dx(5)}{dt} = k_4x(3) - \frac{k_4x(3)}{K_4}$$

A mérési adatokra a Matlab programban megírt paranccsokkal illeszttem a kinetikai egyenleteket. Az illesztés során kapott sebességi egyensúlyi állandók a következők, $k_1 = 6,94e-05$; $k_2 = 4,19e-05$; $k_3 = 4,81e-04$; $k_4 = 9,14e-05$; $K_1 = 633,93$; $K_2 = 481,17$; $K_3 = 838,54$; $K_4 = 790,69$.

A felállított reakció egyenletek alapján meghatározott reakció kinetikai paramétereiket használó kinetikai modellek jól leírták a hidrolízis és a fermentáció folyamatát, ahogy ez a 4.4/8 és 4.4/9 ábrán is láthatóak. A felállított modell helyénvalónak bizonyult és alkalmazható fermentációs folyamatok leírására.

5. Összefoglaló

A kromatográfiás technika széles körben való alkalmazhatóságát bizonyítva, kutató munkám során különböző kromatográfiás módszert (gázkromatográfia - GC, inverz gázkromatográfia - iGC, nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia - HPLC) használtam különböző anyagok (folyadék – számos szerves oldószer és illatanyag; szilárd anyag – pamut, zeolit, szén nanocső – CNT, polimer, kaolinit) vizsgálatára. Ezen anyagok különböző tulajdonságait (fázisegyensúlyokat, illatanyagok és aromás szénhidrogének adszorpciós termodinamikai paramétereit, szilárd anyagok felületi tulajdonságait) határoztam meg számos módszer alkalmazásával.

Kromatográfiás adatokra támaszkodva többváltozós lineáris egyenleteket állítottam fel az az oliva olaj/levegő megoszlási hányados és a gőznyomás számítására. Bebizonyítottam, hogy többváltozós lineáris egyenletben a kromatográfiás indexeket függő paraméterként alkalmazva a szerves anyagok fázisegyensúlyi paramétereit és a gőznyomásuk kellő pontossággal becsülhetők.

Meghatároztam több aromás szénhidrogén (benzol, toluol, etil-benzol, o-xilol, p-xilol, m-xilol) DAY F20 zeoliton történő, és illatanyagok (benzil-acetát, cyclal C, difeniloxid, eukaliptol, linalool, viridin, α -terpineol) pamuton történő adszorpciójának termodinamikai paramétereit.

Meghatároztam az alumínium szegény Y formájú DAY F20 zeolit diszperziós felületi energiáját széles hőmérséklet tartományban. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy az alkalmazott zeolit a vizsgált hőmérséklet tartományban stabil felületi tulajdonságokat mutat.

Megvizsgáltam különböző kapcsoló ágensekkel kezelt szén nanocsövek felületi tulajdonságait (felületi energia, Lewis sav-bázis állandók). Kimutattam, hogy a szén nanocsövek gyengén bázikus tulajdonságúak voltak a vizsgált hőmérsékleten, illetve a bázikusságuk mértéke a kapcsoló ágensektől függött.

Kutató munkám során következő részében az adszorpciós mérésekhez használt pamut felületi tulajdonságait vizsgáltam, majd a pamutot használva tesztanyagként, elvégeztem a felületi energia meghatározására alkalmas módszerek kritikai analizisét, amely során fontos megállapításokra jutottam az egyes módszerek alkalmazhatósága terén. Megállapítottam, hogy a Schultz módszerben alkalmazott oldószer paraméterek befolyásolják a számított diszperziós felületi energia értékeket. A két módszer közötti eltérést is vizsgáltam egy széles hőmérséklet tartományban. A hőmérséklet emelkedésével nőtt a különbség a két módszer között. Az eltérés

okát a normál alkánok diszperziós felületi feszültség értékeiben találtam. Így a szobahőmérsékletnél magasabb mérési hőmérséklet esetében a Dorris-Gray módszert javaslom a diszperziós felületi energia meghatározására.

Végül kutató munkám során nagyhatékonyságú folyadékkromatográfias módszert alkalmaztam a csicsóka hidrolízisének és fermentációjának nyomon követésére. A mérési adatokat felhasználva, a reakcióban részt vevő anyagok koncentrációinak időbeni változására illesztett reakció kinetikai egyenletekkel meghatároztam a reakciók sebességi állandóit, amik jól leírták mind a hidrolízis, mind a fermentáció folyamatát.

Irodalomjegyzék

- [1] Liszi János, *A kémiai információszerzés alapjai*, (2001) Veszprém
- [2] Balla József, *A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai*, (1997) ABIGÉL Bt. Budapest
- [3] Benedek, P., Szepesy, L., *Erdöl und Kohle*, 9 (1956) 593-97
- [4] Freund, M., Benedek, P., László, A., Szepesy, L., *Acta Chim. Acad, Sci. Hung.*, 14 (1958) 3-18
- [5] Benedek, P., Szepesy, L., *Acta Chim. Acad, Sci. Hung.*, 14 (1958) 19-29
- [6] Benedek, P., Szepesy, L., *Acta Chim. Acad, Sci. Hung.*, 14 (1958) 31-41
- [7] Benedek, P., Szepesy, L., Szépe, I., *Acta Chim. Acad, Sci. Hung.*, 14 (1958) 339-51
- [8] Benedek, P., Szepesy, L., Szépe, I., *Acta Chim. Acad, Sci. Hung.*, 14 (1958) 353-58
- [9] Benedek, P., Szepesy, L., Szépe, I., *Acta Chim. Acad, Sci. Hung.*, 14 (1958) 359-67
- [10] Benedek, P., *Acad, Sci. Hung.*, 34 (1962) 257-79
- [11] Ratkovics, F., *Acta Chim. Acad, Sci. Hung.*, 49 (1966) 57-69
- [12] Ratkovics, F., *Acta Chim. Acad, Sci. Hung.*, 49 (1966) 71-83
- [13] Goffredi, M., Liszi, J., Németh, B., Turco Liveri, V., *J. Sol. Chem.*, 12 (4) (1983) 221
- [14] Liszi, J., Németh, B., *J. Chromatogr.*, 284 (1984) 238-
- [15] Goffredi, M., Liszi, J., Németh, B., *J. Sol. Chem.*, 13(11) (1984) 805-
- [16] Horváth G., *Neurális hálózatok és műszaki alkalmazásaik* (1998) Műegyetemi Kiadó, Budapest
- [17] sz. Kováts E., Fóti Gy., Dallos A., *J. Chromatogr. A* 1046 (2004) 185-202
- [18] Dallos, A., sz. Kováts, E., *Analytical Chemistry*, 71 (1999) 3503-3512
- [19] Polgár Á., Juvancz Z., Dallos A., *Chromatographia*, 51 (Suppl) (2000) 274-278
- [20] Alexander G., Tolnai Gy., Hórvölgyi Z., Juvancz Z., Dallos A., *Chromatographia*, 53 (2001) 69-75
- [21] Dallos A., Sisak A., Kulcsár Z., sz. Kováts E., *J. Chromatogr. A*, 904 (2000) 211-242
- [22] Dallos A., Kresz R., sz. Kováts E., *Fluid Phase Equilibria*, 210(1) (2003) 57-67
- [23] Reddy, K. S., Dutoit J. -Cl., Kováts E. sz., *Journal of Chromatography A*, 609 (1992) 229-259
- [24] Défayes G., Reddy K.S., Dallos A., Kováts E. sz., *Journal of Chromatography A*, 699 (1995) 131-154
- [25] Reddy K.S., Cloux R., Kováts E. sz., *Journal of Chromatography A*, 704 (1995) 387-436
- [26] Abraham M.H., Ibrahim A., Zissimos A.M., *J. Chromatogr. A*, 1037 (2004) 29-47
- [27] Héberger K., *J. Chromatogr. A*, 1158 (2007) 273-305
- [28] Kamlet M.J., Taft R.W., Abboud J.-L.M., *J. Am. Chem. Soc.* 825 (1977) 91-

- [29] Abraham M.H., Grellier P.L., McGill R.A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1987) 797-803
- [30] Weckwerth J.D., Carr P.W., Vitha M.F., Nasehzadeh A., *Anal. Chem.*, 70 (1998) 3712-3716
- [31] Weckwerth J.D., Vitha M.F., Carr P.W., *Fluid Phase Equilib.* 183–184 (2001) 143
- [32] Laffort P., Chauvin F., Dallos A., Callegari P., Valentin D., *J. Chromatogr. A* 1100 (2005) 90-
- [33] Laffort P., *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 4025-4033
- [34] Ligner G., Vidal A., Balard H., Papirer E., *Journal of Colloid and Interface Science* 133/1 (1989) 200-210
- [35] van Oss C., Good R., Chaudhury M., *Langmuir* 4 (1988), 884
- [36] Tümssek I., *Chemical Engineering Journal*, 15 (2002) 57-66
- [37] Xiali, Z., Dong Y., Peng X., Changchun W., Qiangguo D., *J. Mater Sci.* (2007) 42, 7069-
- [38] Menzel R., Lee A., Bismarck A., Shaffer Ms., *Langmuir* 25 (2009) 14, 8340-
- [39] Jacob, P. N., Berg, J. C., *Langmuir* 10. (1994), 3086-
- [40] Bose S. K., Luner P., *Langmuir* 9 (1993) 3039-
- [41] Cantergiani E., Benczédi D., *Journal of Chromatography A*, 969 (2002) 103-
- [42] Rjiba N., Nardin M., Dréan J-Y., Frydrych R., *J. Colloid and Interface Science* 314 (2007) 373-
- [43] Pérez-Mendoza M., Almazán-Almazán M.C., Méndez-Linán L., Domingo-García M., López-Garzón F.J., *J. Chromatography A* 1214 (2008) 121-
- [44] Fekete E., Móczó J., Pukánszky B., *Műanyag és Gumi* (2003) 6, 197-
- [45] Yang Y. C., Yoon P. R., *Korean J. Chem. Eng.* 24 (2007) 1, 165-
- [46] Chibowski E., Staszczuk P., *Clays and Clay Minerals* 36 (1988) 5, 455-
- [46] Shi B., Wang Y., Jia L., *J. Chromatography A* 1218 (2011) 860-
- [47] Reutenauer S., Thielmann F., *Application Notes SMS iGC*
- [48] Baoli A., Qianru Z., Lina J., Yang L., Bin L., *J. Chromatography A* 1149 (2007) 390-
- [49] Rückriem M., Inayat A., Enke D., Glaser R., Einicke W.-D., Rockmann R., *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 357 (2010) 21-
- [50] Rubio F., Rubio J., Oteo J.L., *J. Sol-Gel Science and Technology* 18 (2000) 115-
- [51] Inel O., Topaloglu D., Askin A., Tümssek F., *Chem. Eng. J.* 88 (2002) 255-
- [52] Voelkel A., *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 22 (1991) 5, 411-

- [53] Bilgic C., Tmsek F., *J. Chromatography A* 1162 (2007) 83-
- [54] Schultz J., Lavielle L., Martin C., *J. Adhesion* (1987) 23, 45-
- [55] Nardin M., Papirer E., *J Colloid and Interface Science* 137 (1990) 2, 534-
- [56] Mukhopadhyay P., Schreiber H.P., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 100 (1995) 47-
- [57] Brnedl E., Papirer E., *J. Colloid and Inetrface Science* (1997) 194, 217-
- [58] Liu F. P., Rials T. G., *Langmuir* (1998) 14, 536-
- [59] Askin A., Bilgic C., *Chemical Engineering Journal* (2005) 112, 159-
- [60] de Boer J.H., *The Dynamic Character of Adsorption*, (1953) Oxford University Press, London
- [61] A.V. Kiselev, Ya.I. Yashin, *Gas Adsorption Chromatography* (1969) Plenum Press, New York
- [62] Gidding J. C., *Dynamics of Chromatography* (1965) Marcel Dekker, New York
- [63] Giddings J. C., Eyring H., *J. Physical Chemistry* 59 (1955) 416-
- [64] Liszi J., *Fiziki Kmia, Kiad* (1993)Veszprmi Egyetemi Kiad
- [65] Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K. (Eds.), *Handbook of Zeolite Science and Technology*. 1st. ed., (2003) CRC Press
- [66] Xia Q.-H., Hidajat K., Kawi S., *Catalysis Today* 68 (2001) 255–
- [67] Leichsenring S., Lenoir D., May H. G., Kettrup A., *Chemosphere*, 33 (1996) 343-
- [68] Lee D.-G., Kim J.-H., Lee C.-H., *Separation and Purification Technology*, 77 (2011) 312–
- [69] Ryu Y.K., Chang J.W., Jung S.Y. Jung, Lee C.Ha. Lee, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 2, 363–
- [70] Lin Y.S., Deng S.G., *Separation and Purification Technology* 13 (1998) 65-
- [71] Kim M.B., Ryu Y.K., Lee C.H., *Journal of Chemical & Engineering Data* 50 (2005) 3, 951-
- [72] Tsai W.-T., Hsu H.-C., Su T.-Y., Lin K.-Y., Lin C.-M., *Journal of Colloid and Interface Science* 299 (2006) 513–
- [73] Buttersack C., Wach W., Buchholz K., *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11861–
- [74] Brihi T. El, Jaubert J.N., Bart D., Perrin L., *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 6, 1553–
- [75] Brihi T. El, Jaubert J.-N., Bart D., Perrin L., *Environmental Technology*, 24 (2003) 1201-
- [76] Daz E., Ordnez S., Vega A., Coca J., *J. of Chromatography A*. 1049 (2004) 139-
- [77] Daz E., Ordnez S., Vega A., Coca J., *J. of Chromatography A*. 1049 (2004) 161-
- [78] Daz E., Ordnez S., Vega A., Coca J., *Thermochimica Acta* 434 (2005) 9-
- [79] Choudhary R.V., Mantri K., *Langmuir* 16 (2000) 17, 7031-

- [80] Leflaive P., Pirngruber G.D., Faraj A., Martin P., Baron G.V., Denayer J.F.M., *Microporous and Mesoporous Materials* 132 (2010) 246–
- [81] <http://www.szfki.hu/~konczos/tanfolyam/9.pdf>
- [82] Ma P.-C., Siddiqui N. A., Mäder E., Kim J.-K., *Composites Science and Technology* 71 (2011), 1644–
- [83] Li C., Thostenson E. T., Chou T.-W., *Composites Science and Technology* 68 (2008) 1227–
- [84] Yang B.-X., Shi J.-H., Parmoda K. P., Goh S. H., *Composites Science and Technology* 68 (2008) 2490–
- [85] Papadopoulou S. K., Dritsas G., Karapanagiotis I., Zuburtikudis I., Panayiotou C., *European Polymer Journal* 46 (2010) 202–
- [86] Varga Cs., Miskolczi N., Bartha L., Lipóczy G., Falussy L., *Hungarian Journal of Industrial Chemistry* 2008 (36), 1-2, 137–
- [87] Varga Cs., Miskolczi N., Szakács H., Lipóczy G., *Materials and Design* 2011 (32), 1, 12–
- [88] <http://hu.wikipedia.org/wiki/Pamut>
- [89] Riddle F. L., Fowkes F. M., *Journal of American Chemical Society* 112 (1990) 9, 3259–
- [90] iGC-SEA Operation Manual, (2010) version 1.0
- [91] Lide D.R., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton (2002) 6–
- [92] Huang X., Li B., Shi B., L. Li, *Polymer* 49 (2008) 1049–
- [93] Chehimi M. M., Azioune A., Cabet-Deliry E., *Handbook of Adhesive Technology* (2003), Marcel Dekker Inc., New York-Basel
- [94] Cordeiro N., Gouveia C., John M J.; *Industrial Crops and Products* 33 (2011) 108–
- [95] Etzler F. M.; *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Vol. 3, 1–
- [96] Strzemiecka B., Voelkel A., Koldziejek J., *Chromatographia* 75 (2012) 353–
- [97] Kamden D. P., *Langmuir* 9 (1993) 3039 –
- [98] Jasper J.J., *The surface tension of pure liquid compounds*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1972) Vol. 1, No. 4
- [99] Riddick J. A., Bunger W. B., "Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification " 3rd edition, (1970) Wiley-Interscience, New York
- [100] Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P.: *The Properties of Gases and Liquids*. 5th Ed., (2001) McGraw-Hill, New York,
- [101] Sirisansaneeyakul S., Worawuthiyanan N., Vanichsriratana W., Srinophakun P. and Chisti Y. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, Vol.23 (2007) 543–552.
- [102] Ohta K., Hamada S. and Nakamura T., *Appl. Environ. Microbiol.* Vol. 59, No. 3 (1993) 729-733.

- [103] Onsoy T., Thanonkeo P., Thanonkeo S. and Yamada M. KMITL Sci. Tech. J. Vol. 7 No. S1 (2007) 55-60.
- [104] Thuesombat P., Thanonkeo P., Laopaiboon L., Laopaiboon L., Yunchalar S., Kaewkannetra P., Thanonkeo S. KMITL Sci. Tech. J. Vol. 7, No. S2 (2007) 93-96.
- [105] Szambelan K., Nowak J. and Czarnecki Z. Biotechnology Letters, Vol. 26 (2004b) 845–848.
- [106] Adamska K., Voelkel A., Int. J. Pharm., 304 (2005) 11-17
- [107] Boros B., Bufa A., Csóka B., Dörnyei Á., Farkas N., Felinger A., Kiss I., Kilár A., Kilár F., Lambert N., Makszin L., Páger Cs., Petz A., Műszeres Analitikai Gyakorlatok jegyzet, (2010) Pécsi Tudomány Egyetem
- [108] Kremmer T., Torkos K., Elválasztási módszerek elmélete és gyakorlata (2010) Akadémiai Kiadó
- [109] G. Pritchard, *Plastics Additives An A-Z Reference* (2006) Chapman & Hall, London
- [110] www.cosmologic.de
- [111] Beale, M.H., Hagan, M.T., Demuth, H.B., *Neural Network Toolbox 7 of MATLAB* (2010) The MathWorks Inc.
- [112] Magyar Tudomány, MTA Folyóirata, 2004/11.szám
- [113] Baskin, I., Palyulin, V., Zefirov, N., 2009. *Neural Networks in Building QSAR Models*, in: Livingstone, D. (Ed.), *Artificial Neural Networks*. Humana Press, pp. 133-154
- [114] Guha, R., Jurs, P.C., *Journal of Chemical Information and Modeling* 45 (2005) 800-806
- [115] Héberger, K., *Journal of Chromatography A* 1158 (2007), 273-305
- [116] Járvás, G., Quellet, C., Dallos, A., *Fluid Phase Equilibria* 309 (2011) 8-14
- [117] National Institute of Standards and Technology/Thermodynamic Research Center Vapor Pressure Database

Tézis pontok

1. Új, GC retenciós adatokon és molekuláris jellemzőkön alapuló multi-lineáris LSER és nemlineáris QSPR modelleket dolgoztam ki a hőmérsékletfüggő fázisegyensúlyi jellemzők és a folyadékok hőmérsékletfüggő felületi feszültségének számítására.
 - a. GC retenciós adatokra épülő többváltozós lineáris LSER típusú egyenletet állítottam fel folyadékok gőznyomásának széles hőmérséklet-tartományra (20-160 °C) vonatkozó számítására. A mért és a számított adatok közötti jó egyezés mind a tanuló, mind a teszt halmaz esetében azt bizonyították, hogy a javasolt módszer alkalmas a folyadékok egyensúlyi gőznyomásának becslésére hat tenzió-érték nagyságrenden belül. A módszer tudományos újdonsága, hogy a hőmérsékletfüggő gőznyomás-értékeket egyetlen modellegyenlettel számítja az adott hőmérséklethez tartozó retenciós paraméterekből [1].
 - b. GC retenciós adatokra épülő többváltozós lineáris LSER típusú egyenletet állítottam fel olivaolaj/gáz megoszlási hányados számítására különböző hőmérsékleteken. A mért és a számított adatok közötti jó egyezés bizonyította, hogy a javasolt módszer alkalmas a szerves anyagok olivaolaj/gáz közötti megoszlási hányados számítására különböző hőmérsékleteken. A módszer tudományos újdonsága, hogy a hőmérsékletfüggő olivaolaj/gáz megoszlási hányados értékeket egyetlen modellegyenlettel számítja az adott hőmérséklethez tartozó retenciós paraméterekből [2].
 - c. Felállítottam egy új, molekuláris jellemzőkön alapuló, nem lineáris neurális hálózati modellt a folyadékok hőmérsékletfüggő felületi feszültségének számítására. A mért és a számított adatok közötti jó egyezés igazolta a COSMO-RS szigma-paramétereket mint független változókat használó modell alkalmazhatóságát széles hőmérséklet-tartományra (10-100 °C) [3].

2. Új, hiánypótló adatokat határoztam meg kísérleti munkával, amelyek elősegítik új kompozitok, adszorbensek és kromatográfias állófázisok tervezését [17,18].
 - a. Megmértem a BTEX komponensek (benzol, toluol, etil-benzol, o-, m- és p-xilol) adszorpciós jellemzőit DAY F20 zeoliton a 150-230 °C hőmérséklet-

- tartományba, és a mérési adatokból meghatároztam az adszorpciós termodinamikai paramétereket [4-6].
- b. Megmértem hat fontos illatanyag standard pamuton történő adszorpcióját, különböző hőmérsékleten (70–140°C). a mérési adatokból meghatároztam az adszorpciós termodinamikai paramétereket [7].
 - c. Meghatároztam a standard pamut, az alumínium szegény DAY F20 zeolit, és különböző kapcsoló ágensekkel kezelt szén nanocsövek felületi tulajdonságait: a felületi energiát és a felület sav-bázis állandóit [8-9].
3. Elvégeztem a felületi energia meghatározására alkalmas módszerek kritikai analízisét, mivel korábbi méréseim során azt tapasztaltam, hogy a különböző módszerekkel eltérő értékeket kapok. Megállapítottam, hogy a Schultz módszer alkalmazása magasabb hőmérsékletek esetén nem tanácsolható. Shi és munkatársainak korábbi tanulmánya a módszerek közötti eltérést az ugynevezett régi és új molekuláris jellemzőkben (γ_1^d) látták. Mukhopadhyay és Schreiber tanulmánya azt bizonyította, hogy az alkánok molekula keresztmetszetének pontatlanságából fakadóan van nagyobb eltérés a módszerek között magas hőmérsékleten. Kimutattam, hogy az eltérést nem csak ez okozza.
- a. Széles hőmérséklet tartományban meghatároztam a diszperziós felületi energia meghatározására alkalmas Schultz és Dorris-Gray módszerrel nyert felületi energia-értékek közötti eltérést, és arra a következtetésre jutottam, hogy a különbség a hőmérséklet növekedésével jelentősen nő. Megvizsgáltam az eltérés okát, és megállapítottam, hogy a Schultz-módszer magas hőmérsékleten nem alkalmazható, mivel a módszer alkalmazása során felhasznált molekuláris jellemzők szobahőmérsékleten mért adatok, és ezen molekuláris tulajdonságok függenek a hőmérséklettől.
 - b. A módszer alkalmazása során a felhasznált molekuláris tulajdonságok, vagyis a teszt-folyadékok felületi feszültségének diszperziós komponens (γ_1^d), megbízhatósági vizsgálata során, megállapítottam, hogy az irodalomban eltérő értékeket lehet találni ugyanazon tulajdonságra (γ_1^d). Felhasználva ezen különböző forrásokat, megállapítottam, hogy a különböző forrásból vett molekuláris tulajdonságok eltérő felületi energia értékeket eredményeznek.

Ugyanakkor az eltérés nem jelentős, de fontosnak tartom az alkalmazott tulajdonságok pontos forrásainak megjelölését a számítások során.

4. Kidolgoztam egy új eljárást a bioetanol csicsókából történő előállítására, valamint a hidrolízis és fermentációs reakciók kinetikájának modellezésére [13-17].
 - a. Kidolgoztam egy új HPLC eljárást a reakcióelegy fontosabb komponenseinek analízise érdekében.
 - b. Meghatároztam a csicsóka-inulin hidrolízisének és a hidrolízis-termékek fermentációjának kinetikai paramétereit egy új kinetikai modell felállításával.

A tézis pontokhoz kapcsolódó publikációk:

- [1] Kondor A., Járvás G., Dallos A.
Development of a new, temperature-dependent molecular descriptor set for universal LSERs based on GC retention data. *Conferentia Chemometrica 2009*, Siófok, Hungary, 2009. September 27-30. Book of Abstracts P05, ISBN 978-963-9319-98-1
- [2] Kondor A.; Járvás G.; Dallos A.
Estimation of oil/air partition coefficient by LSER and QSPR methods. *Conferentia Chemometrica 2007*, Budapest September 2-5, ISBN 978-963-7067-17-4, Abstract Book, P08 (2007)
- [3] Kondor A., Járvás G., Kontos J., Dallos A.
Temperature dependent surface tension estimation using COSMO-RS sigma moments, *Journal of Chemical Engineering Research and Design* (2014) Elfogadott, DOI: 10.1016/j.cherd.2014.06.021
- [4] Kondor A., Dallos A.
Adsorption isotherms of some alkyl aromatic hydrocarbons and surface energies on partially dealuminated Y faujasite zeolite by inverse gas chromatography (2014) Elfogadott, *Journal of Chromatography A*, 1362 (2014) 250–261 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2014.08.047>)
- [5] Kondor A., Gubik Zs., Popa A., Kovács P., Dallos A.
Adszorpciós jelenségek vizsgálata zeoliton inverz gázkromatográfiával. *Mobilitás & Környezet* 2010, 2, Veszprém, 2010. augusztus 23-25.
- [6] Gubik Zs., Kondor A., Dallos A.
Adsorption of BTEX aromatics on zeolite at elevated temperatures and at low partial pressures by inverse gas chromatography. *In Proceedings of the 40th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, Tatranské Matliare, Slovakia, May 27-31, ISBN 978-80-89475-09-4, Ed.: J. Markos, 1361 (2013)
- [7] Kondor A., Quillet C., Dallos A.
Characterisation of WFK16000 cotton fibre and determination of adsorption isotherms of fragrances by iGC, Elfogadás alatt, beküldve a *Journal of Surface and Interface Analysis* (2015)

- [8] Gubik Zs., Kondor A., Dallos A.
Inverz gázkromatográfia alkalmazása kompozit-alkotók felületi energetikai jellemzésére. MOBILITÁS és KÖRNYEZET 2011. A járműipar kihívásai az energetika, a szerkezeti anyagok és környezeti kutatások területén című konferencia, Veszprém, 2011. aug. 30 - szept. 1.
- [9] Gubik Zs., Kondor A., Varga Cs., Bartha L., Dallos A.
Szén nanocsövet tartalmazó műanyagok komponenseinek felületi energetikai jellemzése inverz gázkromatográfiával. Kémiai Előadói Napok, 2011. november 2-4. Szeged, Kiadvány 195. o., ISBN: 978 963 315 062 7
- [10] Kondor A., Dallos A.
Critical analysis of surface energy calculation methods. CAC-2012, XIII **Chemometrics** in Analytical Chemistry, **June 25-29**, Heberger K. – Pap T.L. (Editors): Book of Abstracts of the XIII Chemometrics in Analytical Chemistry (ISBN 978-963-9970-24-3), Hungarian Chemical Society, Budapest, 2012 (előadás)
- [11] Dallos A., Kondor A., Csányi É.
Surface characterizations of hydrophilic and hydrophobic adsorbents by SMS Surface Energy Analyzer. In *Proceedings of the 40th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, Tatranské Matliare, Slovakia, May 27-31, ISBN 978-80-89475-09-4, Ed.: J. Markos, 922 (2013)
- [12] Kondor A., Réti I., Dallos A.
A csicsóka mint bioetanol alapanyag (*Ethanol production from Jerusalem Artichoke*) Műszaki Kémiai Napok/Conference of Chemical Engineering, Veszprém, 2010. április 27-28, Konferencia kiadvány: 27. o. ISBN: 978-963-9696-93-8 (2010)
- [13] Kondor A., Réti I., Dallos A.
BIOETHANOL PRODUCTION FROM JERUSALEM ARTICHOKE BY ACIDIC AND ENZYMATIC HYDROLYSIS IN BATCH FERMENTATION. *37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, Tatranské Matliare, Slovakia, May 24-28, Book of Proceedings P326, ISBN 978-80-227-3290-1, Ed.: J. Markos (2010)
- [14] Kondor A., Réti I., Dallos A.
A csicsóka mint bioetanol alapanyag. *Mobilitás & Környezet* 2010, 17, Veszprém, Augusztus 23-25. (2010)
- [15] Kondor A., Dallos A.
Bioethanol and biogas production from Jerusalem Artichoke by consecutive processing. *Proceedings Venice 2010, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste*. Cini Foundation, Venice, Italy; 8-11 November 2010. © 2010 by CISA, Environmental Sanitary Engineering Centre, Italy. IWWG, ISBN 978-88-6265-008-3, CISA Publisher.
- [16] Járvas G., Szigeti M. G., Kondor A., Dallos A.
Hazai termesztésű energianövények bioetanol-potenciálja. Bioenergetikai Kerekasztal Konferencia. TÁMOP-4.2.3-08/1-2009-0018. Tudományos eredmények disszeminációja és tehetséggondozás a minőségi képzésért a Pannon Egyetemen, Veszprém, 2011. szeptember 16.
- [17] Kondor A., Szigeti M.G., Dallos A.

Kinetic modelling of bioethanol production by enzymatic hydrolysis and alcoholic fermentation of inulin from Jerusalem Artichoke, (közlésre előkészítve)

- [18] Rajkhowa R., Kafi A., Zhou Q. T., Konor A., Morton D. A.V., Wang X., Relationship between processing, surface energy and bulk properties of ultrafine silk particles, (2015) Powder Technology 270, 112-120
- [19] Mader, A., Kondor, A., Einsiedel, R. & Müssig, J. Surface Properties and fibre-matrix-adhesion of man-made cellulose epoxy composites – influence on impact properties (2015) (beküldve, elfogadás alatt)

Theses

1. New, linear and non-linear multivariant LSER and QSPR models based on GC retention data and molecular descriptors were developed for estimation of temperature dependent characteristic of phase equilibria and temperature dependent surface tension of liquids.
 - a. Linear multivariant LSER type equation based on GC retention data was developed for prediction of vapor pressure of liquids at wide range of temperature (20-160 °C). The agreement between the measured and the estimated data was good both for the training and for the test set proving the applicability of the equation. The scientific novelty of the method that the developed equation is valid to calculate the temperature dependent vapor pressure at any temperature by means of the retention data at the given temperature [1].
 - b. Linear multivariant LSER type equation based on GC retention data was developed for estimation of the oliveoil-air partition coefficient at different temperatures. The good agreement between the measured and the estimated data was proved that the suggested model is valid to estimate the oliveoil-air partition coefficient at different temperature. The scientific novelty of this thesis point that one model equation can be applied to calculate the temperature dependent oliveoil-air partition coefficient using the retention data at the given temperature [2].
 - c. New non-linear neural network model based on molecular descriptors was worked out for the calculation of the temperature dependent surface tension of liquids. The great agreement between the literature and calculated values was proved the applicability of the developed model at wide range of temperature (10-100°C) using COSMO-RS σ -moments as independent variables [3].
2. New and so far unknown properties were determined by experimental works, which helps to develop and to improve the design of new composites, adsorbents and stationary phase of chromatography [17,18].
 - a. Adsorption characteristics of BTEX components (benzene, toluene, ethylbenzene, o-, m- és p-xylol) were measured on DAY F20 zeolite in the 150-230

- °C temperature range. Furthermore, the thermodynamic parameters of adsorption were determined from the measured data [4-6].
- b. Adsorption of six major fragrances was measured on standard cotton at different temperatures (70–140 °C), and the thermodynamic parameters of adsorption were determined using the measured data points [7].
 - c. The surface characterization of different solid materials (standard cotton, DAY F20 zeolite, treated and untreated carbon nanotubes and clay) was carried out by inverse gas chromatography [8-9].
3. The analysis of the methods of the calculations of dispersive surface energy was carried out from the critical point of view; because it was found that vary values can be determined using different methods. And the poor applicability of the Schultz method at elevated temperature was observed. Shi and coworkers were studied the difference between the Schultz and Dorris-Gray methods. They found that the determined γ_s^d by Dorris-Gray method is always higher than those calculated by the Schultz method and they concluded that the reason of this is in the accuracy of the new and old data set of the surface tension of liquids (γ_l^d). Mukhopadhyay and Schreiber are studied the influence of the cross sectional area for the dispersive surface tension of solids. They prove that the cross sectional area of alkanes are not accurate and it can affect the γ_s^d results. However, it was shown that there are also other reasons for the difference between the dispersive surface energies obtained by the Schultz and Dorris-Gray methods.
- a. The dispersive surface energy of solids was determined using both methods in a wide temperature range. The difference between the dispersive surface energies obtained by the Schultz and Dorris-Gray methods was increased significantly with the temperature. The reason of the difference was investigated and it was observed that the Schultz method is not applicable at elevated temperature due to the fact that the method is based on molecular property of liquids which was measured at room temperature. And these properties are temperature dependent properties. I recommend to use the Dorris-Gray method at elevated temperature due to the applied molecular

properties in the methods' equation, which is corrected with the measuring temperature [7,10].

- b. During the analysis of the reliability of the molecular property (γ_l^d), it was observed that there are different values for the surface tension of liquids (γ_l^d) in diverse literature sources. I observed that variant dispersive surface energy can be calculated based on these diverse sources, although this difference is not significant, but the identification of the exact source of the property is important during the calculations [7, 10].
4. New process was worked out for producing of bioethanol from Jerusalem artichoke, as well as the modelling the reaction kinetics of the hydrolysis and the fermentation [13-16].
 - a. New HPLC process was worked out for monitoring the concentration changes of the reaction components with the reaction time.
 - b. The reaction kinetic parameters of the hydrolyses of Jerusalem artichoke and the fermentation of the sugars were determined using a new kinetic model equation.

Publications related to the theses,

- [1] Kondor A., Járvas G., Dallos A.
Development of a new, temperature-dependent molecular descriptor set for universal LSERs based on GC retention data. *Conferentia Chemometrica 2009*, Siófok, Hungary, 2009. September 27-30. Book of Abstracts P05, ISBN 978-963-9319-98-1
- [2] Kondor A.; Járvas G.; Dallos A.
Estimation of olivaoil/air partition coefficient by LSER and QSPR methods. *Conferentia Chemometrica 2007*, Budapest September 2-5, ISBN 978-963-7067-17-4, Abstract Book, P08 (2007)
- [3] Kondor A., Járvas G., Kontos J., Dallos A.
Temperature dependent surface tension estimation using COSMO-RS sigma moments. *Journal of Chemical Engineering Research and Design* (2014) in press, DOI: 10.1016/j.cherd.2014.06.021
- [4] Kondor A., Dallos A.
Adsorption isotherms of some alkyl aromatic hydrocarbons and surface energies on partially dealuminated Y faujasite zeolite by inverse gas chromatograph (2014) *Elfogadott, Journal of Chromatography A*, 1362 (2014) 250–261 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2014.08.047>)

- [5] Kondor A., Gubik Zs., Popa A., Kovács P., Dallos A.
Adszorpciós jelenségek vizsgálata zeoliton inverz gázkromatográfiával. *Mobilitás & Környezet* 2010, 2, Veszprém, 2010. augusztus 23-25.
- [6] Gubik Zs., Kondor A., Dallos A.
Adsorption of BTEX aromatics on zeolite at elevated temperatures and at low partial pressures by inverse gas chromatography. *In Proceedings of the 40th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, Tatranské Matliare, Slovakia, May 27-31, ISBN 978-80-89475-09-4, Ed.: J. Markos, 1361 (2013)
- [7] Kondor A., Quillet C., Dallos A.
Characterisation of WFK16000 cotton fibre and determination of adsorption isotherms of fragrances by iGC. Submitted to the *Journal of Surface and Interface Analysis* (2015)
- [8] Gubik Zs., Kondor A., Dallos A.
Inverz gázkromatográfia alkalmazása kompozit-alkotók felületi energetikai jellemzésére. *MOBILITÁS és KÖRNYEZET* 2011. A járműipar kihívásai az energetika, a szerkezeti anyagok és környezeti kutatások területén című konferencia, Veszprém, 2011. aug. 30 - szept. 1.
- [9] Gubik Zs., Kondor A., Varga Cs., Bartha L., Dallos A.
Szén nanocsövet tartalmazó műanyagok komponenseinek felületi energetikai jellemzése inverz gázkromatográfiával. *Kémiai Előadói Napok*, 2011. november 2-4. Szeged, Kiadvány 195. o., ISBN: 978 963 315 062 7
- [10] Kondor A., Dallos A.
Critical analysis of surface energy calculation methods, CAC-2012, XIII **Chemometrics** in Analytical Chemistry, **June 25-29**, Heberger K. – Pap T.L. (Editors): *Book of Abstracts of the XIII Chemometrics in Analytical Chemistry* (ISBN 978-963-9970-24-3), Hungarian Chemical Society, Budapest, 2012 (előadás)
- [11] Dallos A., Kondor A., Csányi É.
Surface characterizations of hydrophilic and hydrophobic adsorbents by SMS Surface Energy Analyzer, *In Proceedings of the 40th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, Tatranské Matliare, Slovakia, May 27-31, ISBN 978-80-89475-09-4, Ed.: J. Markos, 922 (2013)
- [12] Kondor A., Réti I., Dallos A.
Ethanol production from Jerusalem Artichoke, Conference of Chemical Engineering, Veszprém, 27-28 April 2010, Conference issue: pp 27, ISBN: 978-963- 9696-93-8 (2010)
- [13] Kondor A., Réti I., Dallos A.
BIOETHANOL PRODUCTION FROM JERUSALEM ARTICHOKE BY ACIDIC AND ENZYMATIC HYDROLYSIS IN BATCH FERMENTATION. *37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, Tatranské Matliare, Slovakia, May 24-28, Book of Proceedings P326, ISBN 978-80-227-3290-1, Ed.: J. Markos (2010)
- [14] Kondor A., Réti I., Dallos A.
A csicsóka mint bioetanol alapanyag. *Mobilitás & Környezet* 2010, 17, Veszprém, Augusztus 23-25. (2010)

- [15] Kondor A., Dallos A.
Bioethanol and biogas production from Jerusalem Artichoke by consecutive processing. Proceedings Venice 2010, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste. Cini Foundation, Venice, Italy; 8-11 November 2010. © 2010 by CISA, Environmental Sanitary Engineering Centre, Italy. IWWG, ISBN 978-88-6265-008-3, CISA Publisher.
- [16] Járvas G., Szigeti M. G., Kondor A., Dallos A.
Hazai természetű energianövények bioetanol-potenciálja. Bioenergetikai Kerekasztal Konferencia. TÁMOP-4.2.3-08/1-2009-0018. Tudományos eredmények disszeminációja és tehetséggondozás a minőségi képzésért a Pannon Egyetemen, Veszprém, 2011. szeptember 16.
- [17] Kondor A, Szigeti M.G., Dallos A.
Kinetic modelling of bioethanol production by enzymatic hydrolysis and alcoholic fermentation of inulin from Jerusalem Artichoke, (prepared for submission)
- [18] Rajkhowa R., Kafi A., Zhou Q. T., Konor A., Morton D. A.V., Wang X., Relationship between processing, surface energy and bulk properties of ultrafine silk particles, (2015) Powder Technology 270, 112-120
- [19] Mader, A., Kondor, A., Einsiedel, R. & Müssig, J. Surface Properties and fibre-matrix-adhesion of man-made cellulose epoxy composites – influence on impact properties (2015) (submitted, under review)