

Pannon Egyetem

Vegyésszmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola

Anyagtudományok és technológiák alprogram

DOKTORI PhD ÉRTEKEZÉS

Természetes eredetű szerves látens hőtaroló kalcium-alginát mikrokapszulák fejlesztése

DOI:10.18136/PE.2024.871

Készítette: Németh Bence László

Témavezető: Dr. Feczko Tivadar

tudományos főmunkatárs

Veszprém

2023

**Természetes eredetű szerves látens hőtároló kalcium-alginát mikrokapszulák
fejlesztése**

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem
Vegyésmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

Anyagtudományok és technológiák tudományágban

Írta: Németh Bence László

Témavezető: Dr. Feczkó Tivadar

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....

Dr. Feczkó Tivadar

(témavezető)

A jelölt a doktori szigorlaton%-ot ért el,

Veszprém,

.....

(a Szigorlati Bizottság elnöke)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve igen /nem

.....

(bíráló)

Bíráló neve igen /nem

.....

(bíráló)

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

Veszprém,

.....

(a Bíráló Bizottság elnöke)

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

Veszprém,

.....

(az EDHT elnöke)

Tartalomjegyzék

Rövidítések jegyzéke	8
Kivonat.....	9
Abstract	10
Abstract	11
1 Bevezetés, célkitűzés	12
2 Irodalmi összefoglaló.....	15
2.1 Látens hőtárolás.....	15
2.2 PCM-ek forma-stabilizálása és mikrokapszulázása	16
2.3 Fázisváltó hőtároló anyagok.....	19
2.4 Kapszulázó anyagok.....	21
2.5 Alginát	22
2.6 PCM-ek mikrokapszulázási módszerei	24
2.6.1 Koacerváció.....	24
2.6.2 Porlasztva szárítás	25
2.6.3 Fluidizációs porlasztásos bevonás.....	26
2.6.4 Emulziós-oldószer elpárologtatásos módszer	26
2.6.5 Ionos gélképzés, szol-gél eljárás, mikrofluidikai módszerek.....	26
2.6.6 Polimerizációs módszerek.....	27
2.7 Természetes PCM-ek mikrokapszulázása	27
2.8 PCM mikrokapszulák funkcionalizálása	28
3 Kísérleti rész	30
3.1 Alacsony viszkozitású nátrium-alginát oldatból laboratóriumi méretben előállított látens hőtároló mikrokapszulák.....	30
3.1.1 Felhasznált anyagok.....	30
3.1.2 Paraffin PCM-et tartalmazó kalcium-alginát mag-héj mikrokapszulák előállítása	30
3.1.3 Emulzió (O/W) készítése paraffin (O) és nátrium-alginát oldat (W) felhasználásával	30
3.1.4 Gömbszerű gélesített maganyag formázása	31
3.1.5 Kísérlettervezés	33
3.2 Nagy viszkozitású látens hőtároló mikrokapszulák előállítása laboratóriumi méretben.....	35
3.2.1 Felhasznált anyagok.....	35
3.2.2 Paraffin PCM-et tartalmazó kalcium-alginát mag-héj mikrokapszulák előállítása nagy viszkozitású nátrium-alginátból.....	36
3.3 Kalcium-alginát-kókuszolaj látens hőtároló mikrokapszulák	38
3.3.1 Felhasznált anyagok.....	38
3.3.2 Ezüst nanorészecskék előállítása a funkcionalizáláshoz.....	39

3.3.3	Ezüst nanorészecskékkel funkcionalizált kalcium-alginát kókuszolaj mikrokapszulák előállítására.....	39
3.4	Vizsgálati módszerek.....	42
3.4.1	Paraffint tartalmazó kapszulák szemcsemérete és paraffin tartalma.....	42
3.4.2	Kókuszolajat tartalmazó mikrokapszulák hozamának, kókuszolaj-tartalmának, méretének, morfológiájának és kémiai szerkezetének elemzése	42
3.4.3	Kis viszkozitású nátrium-alginátból készült paraffint tartalmazó mikrokapszulák termikus jellemzése és stabilitásának vizsgálati módszerei	43
3.4.4	Termogravimetriás és differenciális pásztázó kalorimetriás mérések a nagy viszkozitású nátrium-alginátból készült mikrokapszulákkal	44
3.4.5	Kókuszolajat tartalmazó mikrokapszulák termikus elemzése.....	45
3.4.6	Saját fejlesztésű komplex hőtechnikai vizsgálóberendezés	45
3.4.7	Ezüst-tartalom és minőség meghatározása ICP-MS és XPS módszerekkel	46
3.4.8	Antibakteriális vizsgálat.....	47
3.4.9	Mikrokapszulákba beépített ezüst nanorészecskék gombaellenes hatásának vizsgálata.....	48
4	Eredmények	49
4.1	Saját fejlesztésű komplex hőtechnikai vizsgálóberendezés a mikrokapszulák jellemzéséhez	49
4.2	Kalcium-alginát-paraffin hőtároló mikrokapszulák	52
4.2.1	Részecskeméret	52
4.2.2	Hőtároló mikrokapszulák paraffintartalma	55
4.2.3	Kalcium-alginát-paraffin mikrokapszulák morfológiai leírása.....	60
4.2.4	Kalcium-alginát látens hőtároló mikrokapszulák formázásakor lejátszó folyamatok mechanizmusa	62
4.2.5	Kalcium-alginát-paraffin hőtároló mikrokapszulák termikus viselkedése	64
4.2.6	Kalcium-alginát-paraffin látens hőtároló részecskék eredményeinek összefoglalása, értékelése	67
4.3	Nagy viszkozitású nátrium-alginátból készült mikrokapszulák paraffin tartalmának optimalizálása.....	69
4.3.1	A nátrium-alginát koncentráció hatása a paraffin tartalomra.....	74
4.3.2	A kalcium-klorid koncentráció hatása a paraffin tartalomra.....	75
4.3.3	Az érintkezési idő hatása a paraffin tartalomra.....	76
4.3.4	A nátrium-alginát minőségének hatása	77
4.4	Kókuszolaj PCM-et tartalmazó kalcium-alginát mikrokapszulák.....	78
4.4.1	Kalcium-alginát-kókuszolaj látens hőtároló részecskék eredményeinek összefoglalása, értékelése	82
4.5	Kalcium-alginát-kókuszolaj mikrokapszulák léptéknövelt előállítása.....	82
4.5.1	Léptéknövelési kísérletek összefoglalása és értékelése	90

4.6 Ezüst nanorészecskékkel funkcionalizált kalcium-alginát-kókuszolaj mikrokapszulák.....	91
4.6.1 Ezüst nanorészecske összetétele	91
4.6.2 Ezüst nanorészecskét tartalmazó kalcium-alginát-kókuszolaj mikrokapszulák fizikai és kémiai jellemzése.....	92
4.6.3 Ezüst nanorészecskét tartalmazó kalcium-alginát-kókuszolaj mikrokapszulák hőstabilitása.....	101
4.6.4 Ezüst nanorészecskét tartalmazó kalcium-alginát-kókuszolaj mikrokapszulák antimikrobiális hatása.....	104
4.6.5 Ezüst nanorészecskét tartalmazó kalcium-alginát-kókuszolaj mikrokapszulák összefoglalása, következtetések	106
Tézisek	107
New scientific results	109
Tézisek alapjául szolgáló közlemények	111
Irodalomjegyzék.....	112
Köszönetnyilvánítás	121

Rövidítések jegyzéke

DSC: differenciális pásztázó kaloriméter

FTIR: Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia

ICP-MS: induktív csatolású plazmához kapcsolt tömegspektrométer

NaAlg: nátrium-alginát

O/W: olaj-a-vízben

PCM: fázisváltó hőtároló anyag

TG: termogravimetria

XPS: röntgen fotoelektron spektroszkópiával

Kivonat

Az energiahatékonyság javítása korunk egyik legfontosabb kihívása, amit a klímaváltozás és a közelmúltban felerősödött energiaválság még aktuálisabbá tesz. Az épületek energiafogyasztása jelentős szeletet tesz ki az összes energiafelhasználásban, és hatalmas tartalékok rejlenek az épületek energiatakarékosabbá tételében. Jelen munkában környezetbarát, biológiai eredetű és biológiailag lebontható, látens hő tárolására alkalmas kalcium-alginát héjú mikrokapszulákat fejlesztettem. A fázisváltó hőtároló anyagot (PCM, az angol phase change material rövidítésből) tartalmazó kapszulák előállításának eljárása három fő lépésből állt: PCM-et tartalmazó magrészcsekék előállítása olvasztott PCM és vizes nátrium-alginát olaj-a-vízben emulziójának kalcium-klorid ionos térhálósító oldatba történő csepegtetéséből; a mag részecskék kettős kalcium-alginát héjba való kapszulázásából ionos gélesztéssel majd térhálósítással; és a kapszulahéj megszilárdításából kontakt hőkezeléssel. Az eljárást paraffin PCM-mel Box-Behnken kísérlettervezéssel optimalizáltam, és vizsgáltam a legfontosabb folyamat paraméterek, a nátrium-alginát és kalcium-klorid koncentráció és az érintkezési idő hatását a méretre és a paraffin tartalomra. Kis viszkozitású nátrium-algináttal maximálisan 48 m/m % PCM tartalmat értem el, melyet nagy viszkozitású nátrium-alginát alkalmazásával 81,5 m/m %-ra növeltem. A paraffin tartalomra optimalizált előállítási körülmények mellett a PCM-et kókuszolajra cserélve minden összetevőjében biológiai eredetű fázisváltó hőtároló mikrokapszulákat állítottam elő szintén 80 m/m %-nál magasabb PCM tartalommal, ami maximálisan 92,6 J/g olvadási és 85,1 J/g fagyási entalpiaváltozást tett lehetővé. A kalcium-alginát-kókuszolaj hőtároló mikrokapszulák laboratóriumi léptékű előállítását több lépéses méretnövelés során pilot léptékűvé fejlesztettem. A mikrokapszulák héjába ezüst nanorészecskéket ágyazva hatékony antimikrobiális hatást értem el annak érdekében, hogy a kapszulák tartósságát javítsam. Az ezüst nanorészecskékkal funkcionális kalcium-alginát-kókuszolaj fázisváltó hőtároló mikrokapszulák PCM tartalma hasonlóan magasnak bizonyult az ezüstöt nem tartalmazó kapszulákhoz, és a morfológiai vizsgálatokon felül ciklikus hőterheléses elemzéssel és differenciál pásztazó kalorimetriás mérésekkel is igazoltam, hogy a fejlesztett hőtároló mikrokapszulák vékony, ugyanakkor mechanikailag stabil és tartós héjjal rendelkeznek.

Abstract

The improvement of energy efficiency is one of the most important challenges nowadays, which became more relevant due to the climate change and the present evolving energy crisis. The energy consumption of buildings accounts for a high ratio of the total energy use, hence enormous energy could be saved as a consequence of production of more economic buildings. In this study, I developed eco-friendly and biodegradable latent heat storing calcium alginate microcapsules of biological origin. The procedure was optimised using paraffin PCM by Box-Behnken experimental design, and I studied the effect of most important process parameters, ie. the concentration of sodium alginate and calcium chloride and the contact time on the size as well as paraffin content. Using sodium alginate with low viscosity during particle preparation resulted in maximum 48 m/m % PCM content in the capsules, which was increased to 81.5 m/m% by sodium alginate with high viscosity. The optimised process for paraffin PCM was reproduced by the use of coconut oil instead of paraffin; thus, a fully bio-originated latent heat storing system was developed with PCM content higher than 80 m/m%, which enabled maximum 92.6 J/g and 85.1 J/g melting and freezing enthalpy changes, respectively. The laboratory scale preparation process of calcium alginate-coconut oil heat storing microcapsules was scaled up to pilot scale. I functionalised the shell of microcapsules with silver nanoparticles in order to exert antimicrobial effect and improve the capsule durability. The PCM content of calcium alginate-coconut oil latent heat storing microcapsules with silver nanoparticles was found to be similarly high to those ones without Ag nanoparticles; moreover, the morphological studies after thermal cycling tests and differential scanning calorimetry proved that the heat storing capsules had mechanically stable and durable shell.

Abstract

Die Verbesserung der Energieeffizienz ist heutzutage eine der wichtigsten Herausforderungen, die durch den Klimawandel und die sich derzeit entwickelnde Energiekrise noch relevanter geworden ist. Der Energieverbrauch von Gebäuden hat einen hohen Anteil am Gesamtenergieverbrauch, sodass durch die Herstellung wirtschaftlicherer Gebäude enorme Energieeinsparungen möglich sind. In dieser Studie habe ich umweltfreundliche und biologisch abbaubare, latente Wärme speichernde Calciumalginat-Mikrokapseln biologischen Ursprungs entwickelt. Das Verfahren wurde mithilfe von Paraffin-PCM durch das experimentelle Design von Box-Behnken optimiert, und ich untersuchte die Auswirkung der wichtigsten Prozessparameter, d. h. die Konzentration von Natriumalginat und Calciumchlorid und die Kontaktzeit auf die Größe sowie den Paraffingehalt. Die Verwendung von Natriumalginat mit niedriger Viskosität während der Partikelherstellung führte zu einem maximalen PCM-Gehalt von 48 m/m % in den Kapseln, der durch Natriumalginat mit hoher Viskosität auf 81,5 m/m % erhöht wurde. Der optimierte Prozess für Paraffin-PCM wurde durch die Verwendung von Kokosnussöl anstelle von Paraffin reproduziert. Daher wurde ein vollständig biologisch erzeugtes Latentwärmespeichersystem mit einem PCM-Gehalt von mehr als 80 m/m% entwickelt, das maximale Änderungen der Schmelz- und Gefrierenthalpie von 92,6 J/g bzw. 85,1 J/g ermöglichte. Der Herstellungsprozess von wärmespeichernden Calciumalginat-Kokosöl-Mikrokapseln im Labormaßstab wurde auf den Pilotmaßstab übertragen. Ich habe die Hülle von Mikrokapseln mit Silbernanopartikeln funktionalisiert, um eine antimikrobielle Wirkung auszuüben und die Haltbarkeit der Kapsel zu verbessern. Es wurde festgestellt, dass der PCM-Gehalt von latentwärmespeichernden Calciumalginat-Kokosöl-Mikrokapseln mit Silber-Nanopartikeln ähnlich hoch ist wie bei solchen ohne Ag-Nanopartikel. Darüber hinaus bewiesen die morphologischen Untersuchungen nach Temperaturwechseltests und Differentialscanningkalorimetrie, dass die Wärmespeicherkapseln eine mechanisch stabile und langlebige Hülle hatten.

1 Bevezetés, célkitűzés

A megújuló hőenergia (napenergia) hazánkban nagy mennyiségben áll rendelkezésre. Az ipari tevékenység során képződő hulladékhő, valamint a háztartási berendezésekből távozó hőenergia visszanyerése egyaránt elhanyagolható mértékű, aminek a legfőbb oka, hogy ezek az energiaforrások nem a megfelelő időpontban és formában állnak rendelkezésre. Az ipari, mezőgazdasági, vagy háztartási energiafelhasználáshoz elengedhetetlen, hogy a szükséges hőmennyiség megfelelő időben, mennyiségben, illetve hőmérsékleti szinten legyen elérhető. Ehhez az időszakosan rendelkezésre álló hőenergiát gazdaságos módon, ésszerű időtartamig, és visszanyerhető formában tárolni kell.

Hazánk energiafelhasználásának egy jelentős részét épületek fűtésére és hűtésére fordítjuk, melynek a „Nemzeti Energiastratégia 2030” szerint [1] a következő évtizedekben legalább 30%-kal történő csökkentését tűzték ki célul. A fázisváltó hőtároló anyagok épületszerkezetekben a környezeti hőmérséklet-ingadozásokhoz köthető, valamint a napsugárzásból származó hőmennyiségek átmeneti tárolásával és hasznosításával 15-30 %-kal csökkenthetik az épületek fűtési és klimatizálási energiafelhasználását, ezáltal nagymértékben hozzájárulhatnak a fosszilis energiahordozók kiváltásához, így az üvegházhatású gázok kibocsájtásának mérsékléséhez. Továbbá jelentősen csökkentik a hőingadozást, minőségileg javítják a bent tartózkodók komfortérzetét. A fázisváltó hőtároló anyagokat Magyarországon egyelőre kismértékben használják, a kutatásuk is csekély nemzetközi összehasonlításban. A hatékonyságuk és épületszerkezetekben történő felhasználhatóságuk mikrokapszulázással megnövelhető. Hazai elterjedésük fontos feltétele, hogy versenyképes árú és gazdaságilag megtérülő magyar fejlesztésű és gyártású mikrokapszulázott termékek álljanak rendelkezésre. A potenciálisan rendelkezésre álló hőtároló anyagok nem megfelelő anyagi és hőtechnikai tulajdonságokkal bírnak: a legtöbb esetben alkalmazott szerves hőtároló anyagok, a paraffin szénhidrogének éghetőek, sőt gyúlékonyak. Nagyobb anyagmennyiségek, vagyis egybefüggő tömb formájában történő alkalmazása esetén nagy a gyúlékonyságra való hajlam, kicsi a fajlagos hőátadó felület, és nagy a szükséges hővezetési úthossz, ami rontja a hőátadás és hőtárolás hatékonyságát. Az építőipari alkalmazás érdekében a felmerülő problémák egyik kiküszöbölési módja a hőtároló anyagok mikrokapszulázása, és kevésbé tűzveszélyes anyagok alkalmazása. A jelenleg forgalmazott szerves fázisváltó

anyagoknak egy része környezetvédelmi és életciklus tulajdonságaik szempontjából nem megfelelő tulajdonságúak, elsősorban azért, mert a szabadba kijutásuk vagy élettartamuk végén a természetben nem lebomló anyagok, ezért szennyezik a környezetet. A forgalmazott kapszulák burkolata vagy hordozóanyaga mesterséges polimerekből (pl. fenol-formaldehid gyanták, metakrilátok) áll, melyek környezetvédelmi szempontból szintén hátrányosak, és az épületek lebontása után nem deponálhatók. A beépített fázisváltó anyagok hulladék építőanyagtól való elválasztása rendkívül energiaigényes, sok esetben kivitelezhetetlen, így komoly környezetvédelmi kockázatot rejt magában. Ezek a tulajdonságok globálisan is gátolják a mikrokapszulázott hőtároló anyagok elterjedését és épületszerkezetekben való hasznosítását. A magyarországi elterjedést tovább hátráltatja, hogy ilyen termékeket a gyakorlat számára itthon még egyáltalán nem állítanak elő, főként azért, mert az iparban hiányzik a megfelelő tulajdonságú PCM mikrokapszulák létrehozásához szükséges tudás és technológia. Megnehezíti a mikrokapszulázott fázisváltó anyagok gyakorlati hasznosítását, hogy épületszerkezeti elemekben, valamint a hagyományos hőszigetelő anyagokat potenciálisan felváltó, nagy termikus tömegű, innovatív hőszigetelő rendszerekben, néhány külföldi kivételtől eltekintve, eddig még nem vizsgálták kellő mélységben és léptékben azok hőtechnikai viselkedését, széleskörű alkalmazhatóságát.

A munkám célja biológiai eredetű fázisváltó anyagokból és hordozóból környezetbarát, hőtároló mikrokapszulák kifejlesztése, az előállítási technológia léptéknövelése és az új termékek hőtechnikai tulajdonságainak és viselkedésének meghatározása. Célkitűzéseim között szerepel, hogy a kifejlesztendő anyagi rendszer megfelelő stabilitási tulajdonságokkal rendelkezzen, vagyis a használat időtartama alatt külső hatásokkal (elsősorban a hőingadozással, mechanikai igénybevételekkel, mikroorganizmus-fertőzésekkel) szemben ellenálló legyen. Követelmény, hogy a mikrokapszulák lehetőleg maximális hőtároló kapacitással, hővezetési és hőátadási tulajdonságokkal bírjanak. Fontos feladat, hogy a kifejlesztett anyagi rendszer, így a mikrokapszulák anyaga és felhasználási tulajdonságai minőségi javulást jelentsenek a meglévő, ismert PCM rendszerekhez képest. Ebből a célból természetes eredetű anyagokat használtam a mikrokapszulák töltetében és hordozó- vagy bevonó anyagában egyaránt. Szem előtt kell tartani, hogy a mikrokapszulák megfelelő életciklus tulajdonságokkal bírjanak: épületszerkezeti elemekben hosszú időn át (20-30 évig) ne

romoljon a minőségük, de életciklusuk befejezése után (az épület lebontása, a törmelék deponálása vagy másodlagos feldolgozása esetén) gyorsan lebonthatóak legyenek, káros anyagok képződése nélkül.

2 Irodalmi összefoglaló

2.1 Látens hőtárolás

A hőtárolás az érzékelhető, a termokémiai és a látens hőtartalom kihasználásán alapul [2]. Az érzékelhető hő tárolására alkalmas anyagok, mint a víz, talaj, kőzetek, téglák vagy beton, csak a hőmérsékletük változtatása révén képesek a felvett hőt tárolni, fajhőjüknek és az alkalmazható hőmérséklet tartomány által meghatározott módon, viszonylag kis fajlagos hőkapacitással. A termokémiai hőtárolás képes a legnagyobb hőkapacitású tárolásra, azonban mivel az adszorpció/deszorpción vagy egyéb kémiai reakción alapul, a reakciókinetika és a reaktormodell nagymértékben meghatározza a tényleges teljesítményt, továbbá jellegzetes töltő és kisütő hőmérsékletet igényel (általában 100 és 300 °C között). A fázisváltó hőtároló anyagok, melyek az energiatárolás kívánt hőmérsékleti tartományában halmazállapotukat is megváltoztatják, az érzékelhető hőtároló anyagokhoz képest fajlagosan sokkal nagyobb mennyiségű hőt képesek elraktározni vagy felszabadítani látens hőtartalmuk megváltozása révén (2.1. táblázat). A lehetséges halmazállapot változás fajtáit tekintve a szilárd-folyadék/folyadék-szilárd fázisátmenethez tartozó hőtartalom változás használható ki gazdaságosan műszaki-technológiai okokból.

Fajlagos hőkapacitás		Látens hőkapacitás	
J/(Kg*K)		J/kg	
agyag	800		
beton	880		
gipsz	1090		
perlit	378		
homok	600		
bazalt	920		
samott	1000		
tégla	840		
paraffin	2140-2900		200000-220000
nátrium-acetát	1900-2500		289000
víz	4200	334000	

2.1.táblázat

Érzékelhető és látens hőtároló anyagok tömegre vonatkoztatott hőtárolóképessége

Elvárás a PCM-ekkel szemben a magas látens hőkapacitás, a megfelelő fázisátalakulási hőmérséklet, a jó hővezető képesség, a nagy sűrűség, vagyis kis fajlagos térfogat, a kis hőtágulás és a kis egyensúlyi gőznyomás. A fázisszegregáció elkerülésére egyenletes és egyenmű (kongruens) olvadás szükséges, azaz nem kívánatos a folyadék és szilárd fázisú anyagrészek elkülönülése. Tömbösített formában (vagy akár csövekben, rétegekben elhelyezve) a kis fajlagos felület és a többnyire alacsony hővezetés miatt túlságosan lassan veszik fel és adják le a tárolt hőmennyiséget. A hőtartalom visszanyerése során az olvadék túltelítődése, illetve túlhűlése, vagyis a látens hő visszanyerési hőmérsékletének csökkenése elkerülésére megszilárduláskor nagy gócképződési és kristálynövekedési sebesség szükséges. Emellett a fázisátalakulásnak teljesen reverzibilisnek kell lennie. A hőtároló anyagnak hosszú időn át kémiaiilag stabilnak kell maradnia, nem lehet mérgező, korrozív, tűz- és robbanásveszélyes. A hőátadási folyamatnak (hőfelvétel vagy hőleadás) jó hatékonysággal kell lezajlania. Még mérsékelt hőmérsékletkülönbség esetén is nagy fajlagos hőáramot kell elérni. A fázisváltó hőtároló anyagok alkalmazásánál azonban számos akadályt kell leküzdeni. Amennyiben az ilyen anyagokat a napi háztartási energiafelhasználást számításba vehető hőmennyiség tárolási igényt tekintve tömbfázisban kívánjuk felhasználni, akkor egy rendszerben legalább 500-1000 kg fázisváltó hőtároló anyagot kell alkalmaznunk. A hőtárolás gazdaságosságát jelentősen rontja a hőátszármaztatás céljára rendelkezésre álló viszonylag kis fajlagos felület. További nehézség a hőtároló anyagon belüli kis hőáramsűrűség, ami az anyag gyenge hővezetéséből adódik. A hőtároló anyag tömbként történő alkalmazásánál jelentős probléma, hogy a fázisváltozás a teljes tömegben nem egyenletesen, azaz nem kongruensen valósul meg, hanem úgy, hogy például a szilárd és olvadt részek térben elkülönülve jönnek létre. Ez nemcsak az elérhető hőáram nagyságát korlátozza, hanem olyan probléma is felmerülhet, hogy a két fázis kémiai összetétele különbözik, ami az olvadáspontok különbségében is jelentkezhethet, vagy olyan irreverzibilis változással jár, ami akár gátolja a hőtároló anyag működését és további használatát.

2.2 PCM-ek forma-stabilizálása és mikrokapszulázása

A fentiekből következő sokrétű követelményrendszer teljesítésére, és a felmerülő problémák orvoslására az elmúlt néhány évtizedben jelentős mennyiségű kutatási

eredmény és sokféle szabadalmaztatott megoldás született. A nem kongruens fázisváltásból adódó hátrányok kiküszöbölésére és a fajlagos hőátzármatatási felület megnövelésére a fázisváltó anyagokból ún. forma-stabilizált kompozitokat hoznak létre [3] különböző hordozóanyagok üregeibe, pórusaiba, mátrix szerkezetébe bezárva vagy felitatva. Másik megoldás a fajlagos felület növelésére, hogy a PCM-eket tasakokba, csövekbe, makrokapszulákba vagy mikrokapszulákba juttatják be. Bár a mátrixszerkezetbe történő diszpergálással nagyrészt megoldhatók a nem kongruens fázisváltásból vagy a fázisok szeparációjából adódó problémák [4], ezek a megoldások nem küszöbölik ki azokat a hátrányokat, hogy a mátrixanyag viszonylag nagy falvastagsága vagy kiterjedése miatt mind a hőfelvételi, mind a hőleadási ciklus során jelentős hőellenállás és hőmérsékleti gradiens léphet fel, ami a hőátzármatatás hatásfokát rontja, és a felhasználáshoz szükséges hőáram fentartásához a hőmérsékletkülönbséget növeli.

Az említett problémák elkerülésének ígéretesebb módja a PCM-ek mikrokapszulázása, mely során a hőtároló anyagokat több tíz nanométertől néhány milliméterig terjedő nagyságrendbe eső méretű mikrokapszulákba zárjuk, melyek a hőtároló rendszernek jó technológiai kezelhetőséget biztosítanak. A mikrokapszulázással nagy felület/térfogat arány érhető el, így a hőáramsűrűség jelentősen megnövelhető. A PCM mikrokapszulák mérete miatt a PCM anyag homogén anyagnak tekinthető. A hőmérsékletgradiens a szilárd anyagon belül elhanyagolható, amennyiben a konvektív hőellenállás a mikrokapszulákon belül kicsi a kapszulák és a környezetük közötti hőellenálláshoz képest. A nagy fajlagos hőátadó felület és a kis hővezetési távolság miatt a kapszulák és technológiai környezetük között gyors, egyenletes és jó hőátadás érhető el. A mikrokapszulák kis mérete lehetővé teszi a szegregáció elkerülését, a kapszulákon belül gyors és egyenletes fázisváltást eredményezve. A kapszulák impermeábilis fala megakadályozza, hogy a bezárt fázisváltó anyag kikerüljön a környezetbe, és ott nem kívánt hatást fejtsen ki, valamint megakadályozza a bezárt PCM elszennyeződését. A szennyeződött hőtároló anyag stabilitása és hőtechnikai tulajdonságai negatívan befolyásolhatják felhasználhatóságukat.

A tervezett munka célja mikrokapszulázott anyagi rendszerek és ezek előállítására alkalmas mikrokapszulázási módszerek, műszaki eljárások kidolgozása. Ezek a fázisváltó hőtároló anyagokat tömbfázisból kiindulva olyan formába alakítják át, ahol azok

mikrométeres nagyságrendbe eső részecskéi hőt átteresztő, de a kapszulázott anyagokat át nem eresztő tartós, azaz le nem bomló filmréteggel veszik körül.

A PCM-et tartalmazó mikrokapszulák többféle szerkezetűek lehetnek:

- egységes vastagságú burkolattal bevont gömb,
- szabálytalan alakú magot tartalmazó,
- többmagvú,
- többhéjú,
- mátrix szerkezetű mikrokapszulák [5].

Leggyakoribb forma az egyszerű gömb alakú mag-héj kapszula, melyben a PCM magot polimer vagy szervesetlen, esetleg kompozit héj vonja be.

A mikrokapszulázott PCM-ek alkalmazásának egyik érdekes területe a textilanyagokban jelenik meg. A mikrokapszulázott vagy nem-kapszulázott PCM-eket a szövetbe, szálakba vagy ruházatok anyagát alkotó habokba lehet integrálni [6]. Ezen a területen a temperálás mellett egyik cél az égésgátló, másik a termosztatikus hatás elérése hőtől és égéstől védő ruházatok fejlesztése során.

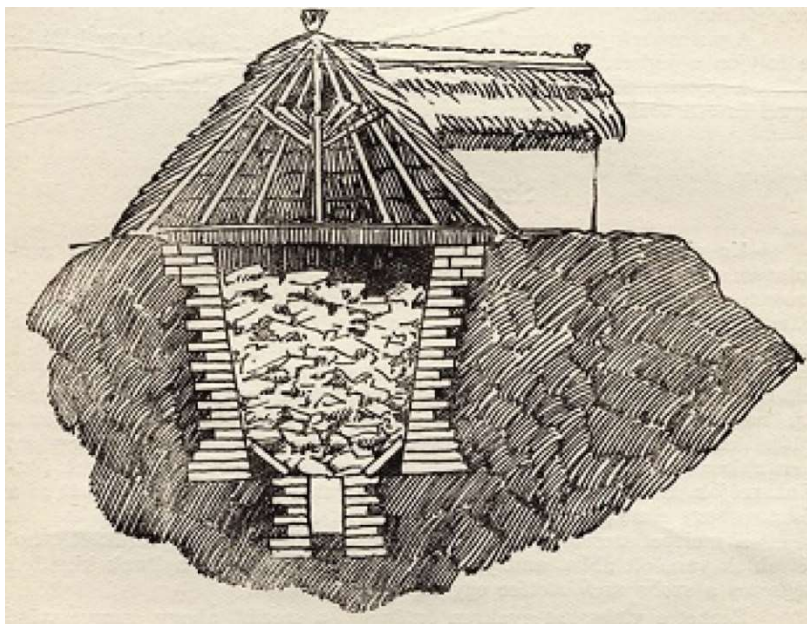
Hosszú időn keresztül hőtartó csomagolóanyagok létrehozására felhasznált mikrokapszulázott fázisváltó anyagokra is igény mutatkozik mindennapjainkban. Olyan rendkívül érzékeny élelmiszerek, mint például az anyatej esetében, vagy ha a napjainkban kiemelt jelentőséggel bíró vakcinákra, gyógyszerekre gondolunk, ezek biztonságos, minőségromlás nélküli szállításához is az előbb említett kompozitok jelenthetnek megoldást. Legszélesebb alkalmazási lehetőség az épületekben rejlik. Egyfelől a mikrokapszulázott PCM-ek alkalmasak lehetnek könnyűszerkezetes házak termikus komfortjának javítására az energiatakarékosság érdekében. Számos épületszerkezeti anyagba foglalták bele a fázisváltó hőtároló mikrokapszulákat, mint pl. gipszvakolat, gipszkarton, beton, szigetelőanyag. A mikrokapszulázott PCM szuszpenzió formájában ún. PCM zagyot képez [7], mely kis hőmérsékletváltozás mellett nagyobb hőkapacitást biztosít a szállító folyadékhoz képest, amennyiben az alkalmazás során a fázisváltás folyamata végbemegy. A stabil diszperzióhoz megfelelő mennyiségű felületaktív anyagra van szükség. Folyadékkezőként leggyakrabban vizet használnak. Mikrokapszulázott PCM zagyokat hőenergia tárolására, szállítására és hőszabályozásra használnak. Szóba jöhetnek még a hűtés és légkondicionálás intenzifikálásánál. A PCM zagyok esetén az

ülepedés, fölösödés vagy az agglomeráció okozhat problémát, a legnagyobb kihívás azonban a keringetés során fellépő mikrokapszula-törés elkerülése.

A hűtési és a melegítési folyamatok között a hőáramban hiszterézis tapasztalható [8]. Több hatás hozhat létre hiszterézist, a leggyakoribb ezek közül a túlhűlés. A túlhűlést definiálhatjuk úgy, hogy egy folyadékot az olvadáspontja alatti hőmérsékletre kell hűteni ahhoz, hogy a kristályosodási folyamat elkezdődjön. A túlhűlésnek eképp nagyon fontos szerepe van a PCM-ek alkalmazása során, ugyanis a hőtároló rendszer működési hőmérséklettartománya emiatt szélesedik, rontva a rendszer energiahatékonyságát. Sok PCM makroszkópikus geometriában nem mutatja a túlhűlés jelenségét, ugyanakkor mikroszkópikus méret esetén az megjelenik. A fázisátalakulás (megszilárdulás) nukleációs folyamat, mely során a stabil magok utólagos növekedéssel keletkeznek. Az anyagok természetétől és az átalakulástól függően a nukleáció lehet homogén vagy heterogén. Homogén nukleáció megy végbe, ha a kiindulási fázis teljes térfogatában egyöntetű energetikai, kémiai és szerkezeti szempontból. Mivel az anyagok szükségszerűen tartalmaznak hibákat és inhomogenitásokat, ez nem jellemző folyamat a természetben. A nukleáció ilyenkor inkább azokon a helyeken indul el, ahol az inhomogenitások jelen vannak. A folyamat nem lesz véletlenszerű, mivel kedvezményezett nukleációs helyek vannak jelen és így heterogén nukleáció játszódik le. Ez utóbbi esetben a kristályosodási góccok keletkezése a falakon vagy hibahelyeken történik. Szennyeződések nukleációs góccokként való hozzáadása egy olyan technika, amely segítségével jobb térbeli eloszlás érhető el a megszilárdulás folyamatában.

2.3 Fázisváltó hőtároló anyagok

A természetben nagy mennyiségben előforduló, kiemelkedő látens hőtárolóképeséssel bíró PCM a víz. Ennek a csodálatos anyagnak jelentős mikroklíma-szabályozási képessége figyelhető meg például a tavak befagyásakor. Az emberek a jeget régóta használják hűtésre, a hűtőszekrény feltalálása előtt jég szekrényekben tartották frissen ételeiket. Az ehhez szükséges mennyiségű jeget természetes vizek befagyásakor termelték ki és jégvermekben (2.1. ábra) tárolták a melegebb időszakokra.



2.1. ábra
Jégverem felépítése [9]

A különböző felhasználási célokhoz eltérő olvadási-fagyási hőmérséklettartományokra van szükség. A PCM-ek elsősorban különböző szerves és szervetlen sók és sóhidrátok, valamint különböző szerves anyagok és eutektikumok, melyek nagy mennyiségű látens hő leadására képesek, elég nagy mennyiségben állnak rendelkezésre, viszonylag olcsón beszerezhetők, és a kedvezőtlen tulajdonságaik a mikrokapszulázással csökkenthetők. A sóhidrátok vízmentes sók víz abszorpciójával jönnek létre; a fázisváltási entalpia a vízmolekula és a só közötti kötésesterőségtől függ [2]. A használatukat nagymértékben korlátozza a vízvesztés hatására megszűnő látens hőtároló képesség, a nagymértékű túlhűlés, a fázisszeparáció és a fémekkel szembeni korróziós hatás.

A kapszulázandó anyagok esetén kiemelt jelentőségű, hogy azok egy része (szervetlen anyagok, sóhidrátok) hidrofil karakterű, vagyis az olajos, szerves kapszulázó anyagok nem nedvesítik azokat. A szerves PCM-ek legfontosabb előnyei a magas látens hő, kis túlhűlés és gőznyomás, alacsony toxicitás és korrozivitás és hogy széles hőmérséklettartományból lehet kiválasztani a célnak megfelelő anyagot [10]. A legfontosabb szerves PCM anyagcsoportok a paraffinok, zsírsavak, zsíralkoholok, zsírsav észterek és polimerek (pl. polietilén-glikol) [11,12]. A szerves PCM-ekkel történő hőenergia tárolás egyik legnagyobb hátránya az alacsony hővezetés, ami lassú töltést-

kisütést tesz lehetővé. Tömb formátumban ezek az anyagok technológiailag és gépészetileg is nehezen kezelhetők. Nem egynemű (nem kongruens) vagy csak részleges megolvadásuk és megfagyásuk során kémiai- vagy fázisösszetételüket tekintve szétválhatnak, azaz szegregálódhatnak. Ezen anyagok egy része toxikus, korrozív, éghető vagy környezetkárosító hatású. Ezek miatt a technológiai környezetüktől el kell azokat különíteni, továbbá nem kerülhetnek ki a szabadba.

A biológiai eredetű PCM-ek, mint a szójaolaj, kókuszolaj, pálmazsír és marhafaggyú nagy látens hővel és megfelelő termikus stabilitással bírnak, továbbá nem toxikusak és a paraffinokkal szemben megújuló forrásból előállíthatók, így különösen alkalmas PCM-ek lehetnek [13]. A legtöbb paraffin könnyen lángra lobban, ezzel szemben a biológiai eredetű PCM-ek kevésbé gyúlékonyak. Hidrogénezés után az oxidációs hajlamuk is minimálisra csökkenthető. Az olvadáspontjuk széles tartományban változik ($-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $78\text{ }^{\circ}\text{C}$), azaz az alkalmazási területük tág. Kis gőznyomással, önnukleációval és alacsony költséggel jellemezhetők [14].

2.4 Kapszulázó anyagok

Az ideális kapszulázó anyagoknak a következő feltételeknek kell megfelelniük [15]:

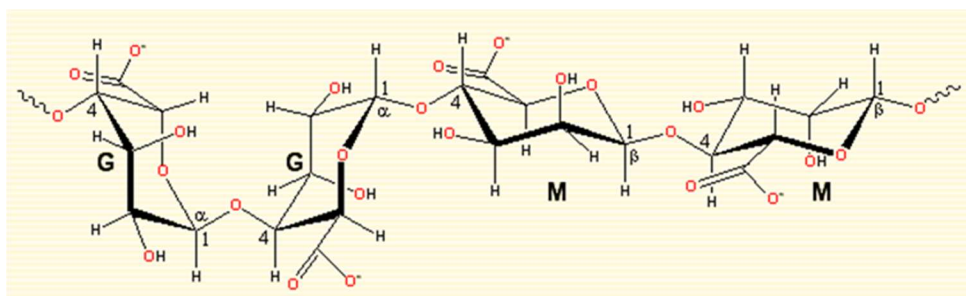
1. inert viselkedés, vagyis a fázisváltás során nem lép reakcióba a PCM-mel és kompatibilis azzal, valamint azokkal a technológiai anyagokkal (hőközvetítő közegek, szerkezeti anyagok) melyekkel felhasználás közben a kapszulák érintkeznek,
2. megfelelő mechanikai szilárdság és rugalmasság, ami lehetővé teszi, hogy a fázisváltások során ne sérüljön a kapszulafal és így megakadályozza a PCM szivárgását,
3. termikus stabilitás a PCM működési hőmérsékletén,
4. antiozmotikus tulajdonságok a hosszútávú élettartam érdekében,
5. lehetőleg magas hővezetőképesség, hogy ne késleltesse a PCM mag termikus választ.

A szerves PCM-ek mikrokapszulázására leginkább különböző szintetikus polimereket, mint pl. poliuretán [16], polisztirol [17], poli(metil-metakrilát) [18] és egyéb akril típusú polimerek [19], illetve ezek egymással [20] vagy szerves anyagokkal [21] alkotott kompozitjait alkalmazták.

A biológiai eredetű és biológiailag lebontható polimerek a fenntartható fejlődésbe jól illeszkedő anyagok. Az utóbbi időben hatalmas figyelmet kapnak a fosszilis tüzelőanyagok háttérbe szorítása és a környezetvédelem miatt. A környezeti fenntarthatóságot megcélózva ezeket a polimereket PCM-ek kapszulázó anyagaként is egyre inkább vizsgálják környezetbarát természetük és jó tulajdonságaik miatt, úgy, mint megfelelő mechanikai tulajdonságok, biokompatibilitás, a toxicitás hiánya és a kiváló újrahasznosíthatóság. PCM-ek kapszulázó anyagaként természetes polimereket, pl. zselatint, kitozánt [22], keményítőt [23] és cellulóz származékokat [24] is alkalmazták.

2.5 Alginát

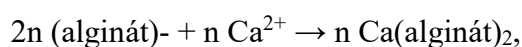
Az alginát egy természetes eredetű, lineáris, ionos β -D-mannuronsav és α -L-guluronsav 1-4 glikozidos észterkötéssel összekapcsolódó monomerekből felépülő makromolekula, melyben β -D-mannuronátból (M blokkok) és C-5-epimer- α -L-guluronátból (G blokkok) álló homopolimer blokkok is találhatóak [25] és kovalens kötésekkel kapcsolódnak (2.2. ábra). Kémiai képlete $(C_6H_8O_6)_n$.



2.2. ábra

Az alginát monomerjeinek kapcsolódása

Az alginát térhálósodása a kalcium-alginát példáján bemutatva a következő leegyszerűsített reakcióegyenlettel írható le:



ahol n a reakcióba lépő Ca^{2+} ionok száma.

A különböző eredetű alginátokban a mannuronsav és guluronsav aránya változó lehet. A poliszacharidot barna alga, sárgásmoszat, barna hínár sejtfalából nyerik ki (2.3. ábra) [26].



2.3. ábra
Sárgásmoszat mező a tengerben, melynek vázát kalcium-alginát alkotja [27]

Az alginát főképp kétértékű ionok (pl. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) jelenlétében képes szol-gél átmenetre, amit hidrogél előállításra széles körben felhasználnak. Ismert alkalmazási területek az élelmiszeripar és a kulturális örökségek konzerválása és restaurálása, kihasználva a gélesedési, sűrítési és stabilizáló tulajdonságait. Mivel biokompatibilis és biológiailag lebontható, széles körben vizsgálják a biomedikai alkalmazásait is, úgy, mint szövet regenerálás, sebkötözés, sejt transzplantáció és gyógyszerhatóanyag leadás [28]. A mechanikai és stabilitási tulajdonságai fontos szerepet játszanak a hatékony felhasználhatóságában. Az alginát hidrogél tipikusan kisebb-nagyobb pórusokkal rendelkező szerkezettel bír. Azonban a porozitás és a higroszkópos tulajdonság a PCM mikrokapszulázás esetén hátrány jelent. Néhány tanulmányban mégis vizsgálták az alkalmazását PCM-ekkel. Wang és mtsai [25] n-oktadekán PCM-et tartalmazó forma-stabilizált makrokapszulákat állított elő nagy sűrűségű polietilénnel, hagyományos bevonással. A makrokapszula felszín oxidálása után porlasztással alkoholos nátrium alginát oldatot, majd kalcium- klorid oldatot vittek fel rá. Lan és munkatársai [29] szerves PCM-et, dinátrium-hidrogén-foszfát dodekahidrát olvadékokat mikrokapszuláltak nátrium-akriláttal összekapcsolt algináttal. Egy másik tanulmányban kalcium-alginát-n-oktadekán mag-héj makrokapszulákat állítottak elő [30]. Rubitherm RT27 paraffint koextrudáltak minifluidikai eszközzel, nátrium-alginát külső folyadék

alkalmazásával, melyet kalcium-klorid oldatba csepegtettek [31]. Chen és Dai [32] paraffinból és nagysűrűségű polietilénből előállított mikrokapszula magok nedves felszínére felületaktív anyagként nátrium-dodecil-benzolszulfonátot vittek fel, nátrium alginát-oldatot porlasztottak rá és meleg levegővel szárították, majd vizes kalcium-klorid oldatot és ismét nátrium- alginát oldatot porlasztottak rá, a lépések közben és az eljárás végén meleg levegős szárítást alkalmaztak. Mint látható, a szakirodalomban alginát típusú bevonattal ellátott mikrokapszulák előállítására létezik néhány példa, melyek azonban előállítási módszerükben nagymértékben különböznek az általam fejlesztett mikrokapszuláktól. Ezek a mikrokapszulák a gyakorlatban nem terjedtek el, mivel nem sikerült megfelelő minőségű és az ipari gyakorlatban jól használható hőtároló kapszulákat előállítani.

Munkám célja olyan hőtároló mikrokapszula előállítása volt, amellyel egyszerű és biztonságos módon érhető el a hőtároló anyag gyors, egyenletes, fázisszeparáció nélküli, azaz kongruens kristályosodása, valamint a mikrokapszula bevonata megakadályozza a fázisváltó anyag vagy komponensei kijutását a mikrokapszulából. Céлом továbbá javított mechanikai és hőtechnikai tulajdonságú, hosszú távon megbízhatóan és stabilan működő mikrokapszula előállítása volt. Ezeket a célokat olyan gömb alakú mag-héj szerkezetű mikrokapszulával terveztem elérni, amelynek magja fázisváltó anyagból van kialakítva, amely magot hőkezeléssel amorf, üveges állapotúvá alakított térhálós kalcium-alginát bevonat borít. Mivel a kalcium-alginát a természetben nagy mennyiségben rendelkezésre álló, folyamatosan és gyorsan megújuló biopolimer, ezért előnyös a felhasználása.

2.6 PCM-ek mikrokapszulázási módszerei

A vizsgálandó anyagi rendszerek, azaz a kapszulázandó anyagok, a kapszulák héját képező bevonatok, valamint a kapszulákkal szemben támasztott technológiai követelmények függvényében többféle eljárást mutattak be a szakirodalomban, melyek fizikai és kémiai módszerekre különíthetők el.

2.6.1 Koacerváció

A fizikai eljárások során a mikrokapszula falát mechanikai úton, vagy kondenzációval hozzák létre.

Az egyszerű koacerváció egy oldott polimer kölcsönhatása egy alacsony molekulatömegű anyaggal [33]. Komplex koacervációról beszélünk, amikor két polimer között lép fel kölcsönhatás, mely makromolekulák ellentétes töltéssel bírnak [34]. A komplex koacerváció során az első lépésben a maganyagot (általában olaj) vizes polimer oldatba emulgeáljuk. A héjanyag leválasztása a maganyagra a második polimer vizes oldatának hozzáadásával és só adagolással vagy pH- és hőmérsékletváltoztatással, esetleg hígítással történik. A mikrokapszulák stabilizálása keresztkötéssel, deszolvatációval vagy hőkezeléssel megy végbe. A koacervációt fázisszeparációként is szokták nevezni.

A módszer előnyösebben alkalmazható olvadék állapotban lévő folyadékcseppek bevonására, ha azt az olvadáspont értéke és az alkalmazott folyadék rendszer tulajdonságai lehetővé teszik. Ebben az esetben a folyadék halmazállapotú hőtároló anyagot az erre alkalmas összetételű folytonos folyadékban erőteljes mechanikus vagy ultrahangos diszpergálással mikronos méretű cseppekké diszpergáltatják, és az azokkal nem elegyedő bevonó anyagot koacerválással választják le a cseppek felületére, majd megszilárdítják.

2.6.2 Porlasztva szárítás

A porlasztva szárítási eljárás során a mag- és héjanyag oldatát/szuszpenzióját forró levegő (gáz)áramba porlasztják, ahol az oldószer gyorsan elpárolog és mikrorészecskék keletkeznek [35]. A módszer legfontosabb lépései:

- az oldatot, emulziót vagy szuszpenziót a fúvóka nyílásán keresztül beporlasztják,
- a diszpergált cseppek olyan hőmérsékletű gázárammal érintkeznek, mely alkalmas azok teljes megszáraitására,
- a keletkező szilárd részecskéket ciklonnal vagy szűrővel elválasztják a gázfázistól.

A bevonat tulajdonságai utólagos kezeléssel (keresztkötések létrehozásával, vagy polimerizációval) javítható. Amennyiben folyadékfázisként olvadékat használunk, a megszilárdítás nem szárítással, hanem dermesztéssel történik. Az így keletkező mikrorészecskék többnyire sokmagvúak vagy mátrix típusúak. Az agglomeráció és a hiányos borítottság gyakori problémák ennél a módszernél. Másfelől az eljárás kiválóan léptéknövelhető és homogén méretű mikrorészecskék állíthatók elő megfelelő porlasztófej alkalmazásával.

2.6.3 Fluidizációs porlasztásos bevonás

A módszer alkalmazása során a szilárd részecskék formájában jelen lévő hőtároló anyag szemcséit gázárammal és/vagy mechanikusan mozgatják és a bevonó anyagot (oldat vagy olvadék) finom cseppek formájában a mozgatott rétegbe porlasztják [36]. A rétegből az oldószer (legtöbbször víz) elpárolgása vagy az olvadék megszilárdulása révén a részecskék felületén szilárd bevonat keletkezik, ami utókezeléssel tovább erősíthető. Ezzel a módszerrel csak viszonylag nagyobb kapszulák állíthatók elő és a kapott termék mérettartományát az ebből a szempontból előnyösebb roto-fluidizációs eljárással is csak néhány száz mikrométerig, vagy többnyire 1-2 milliméterig lehet csökkenteni.

2.6.4 Emulziós-oldószer elpárologtatásos módszer

Kapszulázó polimer és PCM illékony oldószeres oldatát vízben emulgeálva és az oldószer elpárologtatva emulziós-oldószer elpárologtatásos módszerrel állíthatunk elő PCM mikrokapszulákat. Ebben az esetben a rendszerben található anyagok és oldatok között kialakuló felületi feszültségeknek nagy szerepe van abban, hogy az eljárás során az ideális mag-héj vagy más szerkezet keletkezzen [37]. A létrehozott mikrokapszulák mérete tág tartományban (nanorészecskéktől a makrorészecskékig) változtatható az emulgeálás módszerének és energiájának függvényében.

2.6.5 Ionos gélképzés, szol-gél eljárás, mikrofluidikai módszerek

Az ionos gélképzést elterjedten alkalmazzák a gyógyszeriparban, ugyanakkor PCM-ek mikrokapszulázására csak ritkán használják fel. Ez a módszer azon alapul, hogy a polielektrolitokat ellenionokkal lehet keresztkötni, pl. alginátot kalciummal [38].

A szol-gél eljárás egy molekuláris prekursor polikondenzációs reakciója folyadék fázisban, mely során kolloid oldat (szol) keletkezik, mely oxid-hálózattá (gél) alakul [39]. Szilika nanorészecskékből felépülő héjat előszeretettel állítanak elő szol-gél eljárással (Stöber szilika).

A ma még többnyire csak laboratóriumi léptékben létező eljárással két koncentrikus folyadéksugarat hoznak létre, ahol a hőtároló anyag lehet a belső, a bevonó anyag a külső folyadéksugár [40]. A folyadék alkalmas módszerrel (pl. egyirányú vagy merőleges gázáram, centrifugális erő) történő cseppekre bontása és azok megszilárdítása révén szilárd, kapszulázott terméket kaphatunk.

2.6.6 Polimerizációs módszerek

A kémiai eljárások során kémiai reakció is lejátszódik a részecskék előállításánál. Ennél a módszernél a kapszulafal képződése hidrophil és lipofil monomerek gyors polimerizációjának eredménye az olaj-a-vízben emulzió határfelületén [41]. Az olajos fázis a lipofil reagens oldata, melyet az emulgeátort tartalmazó vizes fázisban emulgeálnak. Ehhez adják hozzá a hidrophil reagenst, ami elindítja a határfelületi polimerizációt, azaz a héjképződést. A reakció iniciálása után a képződő héj diffúziós gátat képez, így korlátozza a határfelületi polimerizációs reakció sebességét.

A szuszpenziós polimerizációban a vízzel nem elegyedő reakcióelegyet a stabilizátort tartalmazó vizes folytonos fázisban cseppek formájában intenzív keveréssel eloszlatják [42]. A polimerizációt megfelelő hőmérsékleten iniciátorral indítják el. A keletkező mikrokapszulák méretét a keverési sebességgel, a monomer fázis térfogatarányával, a stabilizátor koncentrációjával, továbbá a csepp és a szuszpenzió-közeg viszkozitásával lehet befolyásolni.

Az emulziós polimerizációban az iniciátor vízoldható és a monomert emulgeálják a polimerizációs közegben felületaktív anyag segítségével [43]. Ebben az esetben a monomer az emulziócseppek, a felületaktív anyag micellák és kis részben a vizes fázis között oszlik meg. Mivel az iniciátor csak a vizes fázisban van, a polimerizáció ebben a fázisban a cseppeken és a micellákon kívül kezdődik el, majd innen terjed a micellákra. A létrejövő részecskék méretét elsősorban a vizes fázisban molekulárisan oldott monomer frakció, továbbá az emulgeátor és iniciátor koncentráció és a polimerizáció hőmérséklete határozza meg.

2.7 Természetes PCM-ek mikrokapszulázása

Természetes eredetű zsírsav PCM-ek mikrokapszulázásával több tanulmány is foglalkozott, mint pl. kaprilsavat és dekánsavat urea-formaldehid, melamin-formaldehid és urea-melamin-formaldehid gyantákkal koacervációs módszerrel mikrokapszuláztak [44,45], míg kaprilsavat polisztirol héjjal borítottak emulziós polimerizáció módszerével [46]. Palmitinsavat szerves [47] és szervetlen héjjal [48] is mikrokapszuláztak. A dekánsav kókuszolajból nyerhető ki nagy mennyiségben, ami a trópusi országokban bőségesen rendelkezésre áll. A kókuszolaj szobahőmérsékleten olvad, magas látens hőkapacitással bír, nem toxikus és nem korrozív anyag, elsősorban zsírsavak elegye.

Másik megközelítésben nem maga a PCM, hanem annak a hordozó anyaga biológiai eredetű, mint pl. az alacsony költségű és környezetbarát kitozán polimer kiinduló anyagból grafén-alapú szén aerogélt állítottak elő, mellyel 1-hexadekanol forma-stabilizált mikrokapszulázását oldották meg [49].

A környezetbarát héjanyag a környezeti fenntarthatóság céljait szolgálja, hiszen nem toxikus, komposztálható anyagokra bontható, ezáltal versenyképes alternatívája lehet a hagyományos kőolaj-alapú polimereknek, melyek esetében felmerül a hulladékkezelés költsége, amennyiben nem újrahasznosíthatók vagy lebonthatók. Minden összetevőjében biológiai eredetű, PCM-et tartalmazó mikrokapszulára a doktori munkám előtt nem találtam példát.

2.8 PCM mikrokapszulák funkcionálizálása

A szerves PCM-eket tartalmazó polimer mikrokapszulák funkcionálizálásának számos oka lehet, ezek közül a legfontosabbak a hővezetés javítása, mechanikai szilárdság növelése és a mikroorganizmusok elleni védelem a használat során. A hővezetésnek akkor van kiemelt szerepe, ha nagyon gyors feltöltés-kisütés a cél, bár megjegyzendő, hogy mikrokapszulák esetén a nagy fajlagos felület és a kis méret következtében a hőátadás gátlása rossz hővezetésű mikrokapszula anyagok esetén sem túl jelentős. A mechanikai szilárdság az általam fejlesztett kapszulák esetében megfelelőnek bizonyult. Jóllehet a szakirodalomban beszámolnak az alginát antimikrobiális hatásáról, a tapasztalataim azt mutatták, hogy mégis víz jelenlétében a kalcium-alginát kapszulákat a penészgombák megtámadták.

A PCM-tartalmú mikrokapszulákat számos módon látták el antimikrobiális védelemmel. Az egyik megközelítés a kiváló fotokatalitikus aktivitásáról is ismert TiO_2 [50] vagy ZnO [51]. Az antibakteriális ezüst nanorészecskék széleskörben vizsgált fém nanoanyagok melyek mind a Gram-pozitív, mind a Gram-negatív baktériumok ellen hatásosnak bizonyultak, melyeket az orvosi, gyógyszeripari és élelmiszersomagolás területén elterjedten használnak [52]. Az ezüst nanorészecskék a nagy fajlagos felületnek, a termikus stabilitásuknak és a nyújtott ezüst ion felszabadításnak eredményeképpen biztosítanak tartós antimikrobiális hatást. Számos fizikai, kémiai és biológiai módszert alkalmaztak az előállításukra. A legelterjedtebb szintetizálási eljárás a kémiai redukció stabilizáló ágens jelenlétében. Számos nagy reaktivitású redukáló anyag, mint pl. a

hidrazin vagy az N,N-dimetil-formamid toxikusak a környezetre. Törekedtem olyan zöld kémiai szintézis utat követni, melyben környezetbarát közeg és természetes redukálószer kerül alkalmazásra a toxikus hatások háttérbe szorítása érdekében. Dimitrijevic és mtsai. [53] különböző nedves kémiai módszereket fejlesztettek az ezüst nanorészecskék előállítására, melyek közül a leginkább környezetbarát eljárásban ezüst-nitrátból aszkorbinsav redukálószerrel hozzák létre a terméket. Én is ezt a könnyen kivitelezhető és méretnövelhető eljárást választottam.

Egyes szerzők az alginát keresztkötéséhez használták az ezüst ionokat teranosztikus [54] és katalitikus célokra [55] előállított alginát részecskékhez. Gyakoribb megoldás az ezüst nanorészecskék adszorbeálása vagy mikrokapszulázása a kalcium-algináttal katalitikus [56], élelmiszer csomagolási [57] vagy vízfertőtlenítési célból [58], viszont előttem PCM mikrokapszulázásra használt alginát hordozók esetén ezüstöt nem alkalmaztak olyan megfontolásból, hogy az élettartamát megnöveljék az antimikrobiális hatás révén.

3 Kísérleti rész

3.1 Alacsony viszkozitású nátrium-alginát oldatból laboratóriumi méretben előállított látens hőtároló mikrokapszulák

3.1.1 Felhasznált anyagok

A nátrium-alginátot (viszkozitása 25 °C hőmérsékleten, 2 m/m %-os koncentráció esetén 14 mPas) és a kalcium-klorid dihidrátot a Sigma-Aldrich cégtől szereztem be, az 55-57 °C közötti olvadáspontú paraffint a MOL Nyrt. biztosította. A petroleum-étert (forráspontja: 60-62 °C) a Lach-Ner s.r.o.-tól (Nercetovice, Csehország) vásároltuk. Minden vegyszer analitikai minőségben került beszerzésre és felhasználásuk során eredeti minőségüket megőriztem. Minden vizes oldatot desztillált vízzel készítettem.

3.1.2 Paraffin PCM-et tartalmazó kalcium-alginát mag-héj mikrokapszulák előállítása

A kidolgozott eljárás három fő munkafolyamatra bontható: (1) a hőtároló magot alkotó részecskék formázása emulzióból ionos keresztkötéssel/gélesítéssel, (2) a mag részecskék kalcium-alginát héjanyagba történő többször megismételt ionos keresztkötéssel/gélesítéssel, (3) a kialakult mikrokapszulák befejező formázása hőkezeléssel.

3.1.3 Emulzió (O/W) készítése paraffin (O) és nátrium-alginát oldat (W) felhasználásával

4,0 g nátrium-alginát port feloldottam 41,0 g desztillált vízben fűthető mágneses keverőn, 250 ml térfogatú főzőpohárban, 65 °C hőmérsékleten, 600 fordulat/perces keverési sebességet alkalmazva. Az oldatkészítés során a párolgási veszteséget alumínium-fóliával történő lefedéssel minimalizáltam. A 65 °C hőmérsékletű, az előzőek során elkészített oldathoz 5,0 g szilárd állapotú paraffint adtam és kevertetéssel diszpergáltam az olaj fázist a nátrium-alginát folytonos vizes fázisú oldatában. Ez a kialakult rendszer koaleszcenciára hajlamos, széles részecskeméret eloszlással jellemezhető és csak rövid ideig fenntartható energiabefektetés nélkül. A valódi stabil olaj-a-vízben emulzió létrehozásához további energia befektetés szükséges, ami

ultrahangos kezeléssel valósítható meg. A szonikálást egy Vibra cell VCX130 (Sonic and Materials Inc. Newtown, USA) 140W maximális kimenő teljesítményt nyújtó készülékkel 40%-os teljesítményen 3x30 s időtartamig elvégezve nyerhető stabil emulzió. Az ultrahangozások közötti szünetek beiktatására azért van szükség, mert e nélkül az edény tartalma károsan túlhevülne. A szünetek hosszát úgy érdemes megválasztani, hogy az emulzió hőmérséklete ismételen az induló 65°C körüli hőmérsékletre visszahűlhessen, gondosan ügyelve azonban arra, hogy ennél jobban nem szabad lehűteni, hiszen akkor már a benne lévő paraffin megszilárdulhatna. A gyakorlatban az előbb említett eseménynek jól látható előjelei figyelhetőek meg, elsősorban a környező levegő hűtőhatásának leginkább kitett részekben, a folyadék felszínén és az edény falához közeli térrészekben. Az eddig hófehér színű emulzió csillogó felszínén foltokban jelentkező jellemzően lapos, matt paraffin kristályok jelennek meg. Ekkor még a jelenség csak az emulzió elhanyagolhatóan kis részét érinti és a folyamat időbeli lefolyása az anyagi rendszer fajlagosan nagy hőkapacitásának köszönhetően, több tíz perces nagyságrendű. A fent megjelölt arányokat használva a folytonos fázis (W) és a diszpergált szerves fázis (O) tömegaránya külön-külön 90% illetve 10%-ot tett ki.

3.1.4 Gömbszerű gélesített maganyag formázása

A melegen tartott emulziót pipetta segítségével megfelelő ütemben a gélesítő oldatnak használt 8 m/m %-os, szobahőmérsékletű kalcium-klorid oldatba csepegtettem, ügyelve arra, hogy lehetőség szerint a cseppentési magasság ne változzon. A csepegtetés sebességét úgy kell megválasztani, hogy az oldatba beérkező cseppek olyan időközönként kövessék egymást, ami nem okozza azok feltorlódását, esetleges összefolyását még mielőtt a gélesedés a felületen elkezdődhetne. A gélesítési folyamat műveleti ideje az utolsó emulziócsepp gélesítő oldatba merülésétől számított 30 perc, ekkorra az összes nátrium-alginát kalcium-algináttá alakul. A gélesítő oldat tömege a kísérletek során 500 g tömegű, azaz 8,0 m/m % volt a kalcium-klorid tömegére vonatkoztatva.

Az előírt gélesítési idő elteltével az elkészült maganyag gömböket szűrővel eltávolítottam a gélesítő oldatból és szűrőpapír segítségével leittattam a felesleges oldatmaradékot a gömbök felszínéről. Az így előkészített részecskéket további felhasználás előtt előzetesen elkészített friss kalcium-klorid oldatban tároltam legalább 1 órán keresztül. A kísérleti tervhez (3.1.5 alfejezet) igazodva a kalcium-klorid oldatok

koncentrációja rendre 4,0; 8,0 valamint 12,0 m/m %. Ezzel az eljárásrenddel biztosítható, hogy a gél gömbök belsejében a megfelelő kalcium-klorid koncentráció kialakuljon. A tárolásra, illetve kalcium-ion koncentráció beállításra használt oldat tömege 500 g volt sarzsónként. A tároló oldat és a gömbök tömegarányának állandó értéken tartására azért van szükség, mert a gélesítés során a folyamat melléktermékeként keletkező nátrium ionok, valamint a kalciumionok gélbe épülése miatt az oldat összetétele megváltozik. A gélesítő oldat összetételének változása megjelenik a gél gömbökben is, ennek ellensúlyozására szolgál a tároló oldat, de feladatát hatékonyan csak abban az esetben képes ellátni, ha tömege jelentősen nagyobb, mint a kondicionálandó részecskék tömege.

A kondicionált, formázott maganyagot szűréssel eltávolítottam a kalcium-klorid oldatból, ezután szűrőpapír segítségével a felesleges oldatmaradékot a gömbök felszínéről leittattam. Az így előkészített, a második héj kialakítására váró részecskéket folyamatosan kevertetett, a kísérleti tervben előre meghatározott koncentrációjú (4,0; 8,0; 12,0 m/m %) nátrium-alginát oldatba juttattam. A beadagolást a lehető legrövidebb idő alatt végeztem el, ügyelve arra, hogy a gömbök elkeveredése az oldatban biztosítva legyen, azok ne tapadjanak egymáshoz. A nátrium-alginát oldat készítése és mennyisége megegyezik az előállítási leirat első pontjában meghatározottakkal (45,0 g oldat). Ebben a műveletben a gél gömbökben tárolt szabad kalciumionok a részecskék felületén reakcióba lépnek az alginát-ionokkal, egyenletes kalcium-alginát héjat kialakítva a felületükön. A reakcióra rendelkezésre álló idő kezdete az utolsó héjazandó gömb oldatba érkezésétől számítandó és a kísérleti tervben előre meghatározott időintervallumig tart (1 perc és 13 perc között). Az előírt idő elteltével a maganyag felületén kialakul egy elsődleges héjréteg, amelyen egy részben gélesített átmeneti réteg található. A félkész részecskéket egyesével kiemeltem a nátrium-alginát oldatból és az adott sarzs maganyaghoz használt koncentrációjú (4,0; 8,0; 12,0 m/m %) kalcium-klorid oldatba merítettem. A kalcium-klorid oldatban a nem tökéletesen gélesedett héj kialakulása befejeződött. Az utókezelés időtartama keverés mellett 30 perc volt. A nyers kapszulákat további felhasználás előtt desztillált vízben háromszor mostam, hogy a benne található ionok koncentrációja lecsökkenjen a kiinduló állapothoz képest. A mosási procedúrára elsősorban azért van szükség, mert nélküle a jelentős korrózióvesztélyt jelentő kalcium-klorid és nátrium-klorid a kapszulákban káros koncentrációban lenne megtalálható, ami rontaná a termék felhasználhatóságát. A másik említésre méltó ok, hogy a sók jelenléte a

héjban feleslegesen növeli a részecske tömegét, ami negatív hatással van az aktív hőtároló tömeg és a csomagolóanyag arányán keresztül a fajlagos hőenergiatároló képességére. Abban az esetben, amikor az előállított mag-héj szerkezetű részecskéket csak későbbi időpontban formáltuk tovább, tárolásuk desztillált vizes mosás nélkül az eredeti kalcium-klorid formázó oldatban optimális, mivel az ionmentes víz hosszútávon megtámadta volna a kalcium-alginát szerkezetét. Másrészt a desztillált vizes oldatban a részecskéken hosszabb idő elteltével penészfoltok jelentek meg, melyek egyértelmű jelei a degradációnak.

A hőtároló mikrokapszulákat a leírt mosási eljárás után szűrtem és szűrőpapír segítségével eltávolítottam róluk a felesleges nedvességet. A gömbök ebben az állapotukban nem tapadnak össze, de jelentős mennyiségű nedvességet tartalmaznak. A végső formázás során a részecskéket gyors kontakt hőkezelésnek vetjük alá. Az eljárás során 125 °C-ra temperált saválló acéllemezen egy teflonkarika segítségével folyamatosan gördülő mozgásban tartva a részecskéket hőkezelem 15 perc elteltével kialakul az üvegszerű, kemény, nem pórusos szerkezetű kalcium-alginát héj a hőtároló mikrogömbök felületén. Ezzel párhuzamosan a mag hidrogélben eloszlalt paraffin cseppeket tartalmazó mátrix szerkezete vízvesztés után szivacsos megjelenésű maggá alakul, amelyben a hőtároló anyag felitatódik a megolvadása után. A folyamatos gördülő mozgás nélkül a szemcsék egyenetlenül vennék át a hőt, ami jelentős deformációt okozna az eredeti gömbszerű állapothoz képest és nem tudna kialakulni egyöntetű, jó minőségű kapszulafal. A görgetés elősegíti a héjanyag tömörödését is, ami a tökéletes folyadékzáró képesség kialakulásának előfeltétele ebben a rendszerben.

3.1.5 Kísérlettervezés

A kísérleti eljárásterv a STATISTICA (Statsoft Inc. USA) szoftvercsomag felhasználásával került kidolgozásra, 3 szintes, 3 faktoros Box-Behnken modell alapján. A mikrokapszulák formázásánál használt kémiai folyamatoknál az előzetes irodalmi adatokból megismert legfontosabb három műveleti paraméter befolyását vizsgáltam a keletkező részecskék méretére és paraffintartalmára.

1. A nátrium-alginát koncentrációjának hatása a kalcium-alginát hidrogél héj formázási művelet során.

2. A maganyagban tárolt kalcium-klorid koncentrációjának hatása a kalcium-alginát hidrogél héj kialakítása során.
3. A nátrium-alginát gélesítő oldat és a maganyag kontakt idejének hatása a hidrogél héj kialakítása során.

A nátrium-alginát és a kalcium-klorid koncentrációját a maganyag formázási lépései során a kísérletekben állandó értéken tartottam. A kísérleti program 15 kísérletet tartalmazott, beleértve a három ismétlődő kísérletet, amelyeket az **3.1. táblázatban** foglaltam össze. Az elvégzett kísérletek során minden más műveleti paramétert változatlanul hagytam a következő szempontok figyelembevételével:

1. A maganyag előállításához használt emulzióban a vizes fázis aránya minden esetben jelentősen nagyobb volt, mint a szerves fázist alkotó paraffiné. A rögzített értéken tartott kiválasztott arányt 10% paraffin (5g) és 90% nátrium-alginát oldat (45g) képviselte.
2. A nátrium-alginát koncentrációját a vizes fázisban úgy választottam meg, hogy a vele kialakított emulzió kellően stabil legyen. Az emulzió viszkozitását olyan tartományban kellett tartani, ahol még a csepegtetés folyamata gond nélkül megvalósításra kerülhetett. Ezeknek a feltételeknek az előzetes emulzifikálási és csepegtetési kísérletek alapján a 4,0 g nátrium-alginát és 41 g desztillált vízzel készült oldat felelt meg leginkább.
3. A nátrium-alginát és a paraffin aránya a maganyag előállítási lépés során jelentősen befolyásolta a keletkező magok morfológiai tulajdonságait, ami további hatással volt a kapszulák tulajdonságaira az előkísérletek alkalmával. A 4 g nátrium-alginát és 5 g paraffin felhasználásával végrehajtott kísérletek bizonyultak optimálisnak.
4. A kapszulák paraffintartalma erőteljesen befolyásolja azok látens hőtároló képességét. A bemutatott kísérleti tervben szereplő arányokkal az elérhető paraffin tartalom várhatóan hozzávetőleg 50 m/m %.

Kísérlet #	3 faktoros Box-Behnken kísérleti terv, 1 blokk, 15 kísérlet - 3 ismétlés a centrumban					
	Nátrium-alginát koncentráció (m/m %)	Kalcium-klorid koncentráció (m/m %)	Érintkeztetési idő (perc)	Kapszula átmérője hőkezelés után (mm)	Kapszula átmérő szórása (mm)	Paraffin tartalom (m/m %)
1	12,0	8,0	13,0	3,04	$\pm 0,18$	23,44
2	12,0	8,0	1,0	2,50	$\pm 0,19$	34,39
3	8,0	4,0	1,0	2,26	$\pm 0,13$	42,07
4	12,0	4,0	7,0	2,52	$\pm 0,15$	26,85
5	4,0	8,0	1,0	2,16	$\pm 0,17$	47,99
6	4,0	4,0	7,0	2,29	$\pm 0,11$	36,61
7 C	8,0	8,0	7,0	2,72	$\pm 0,11$	20,81
8	8,0	4,0	13,0	2,56	$\pm 0,14$	21,6
9	8,0	12,0	1,0	2,27	$\pm 0,12$	35,98
10 C	8,0	8,0	7,0	2,65	$\pm 0,13$	22,59
11 C	8,0	8,0	7,0	2,60	$\pm 0,11$	19,52
12	4,0	8,0	13,0	2,49	$\pm 0,11$	24,42
13	8,0	12,0	13,0	2,93	$\pm 0,15$	11,13
14	4,0	12,0	7,0	2,39	$\pm 0,13$	26,00
15	12,0	12,0	7,0	2,96	$\pm 0,15$	13,37

3.1. táblázat

Kísérleti terv alacsony viszkozitású nátrium-alginát felhasználásával készülő hőtároló mikrokapszulákhoz (A zöld szín a kontroll kísérleteket jelöli.)

3.2 Nagy viszkozitású látens hőtároló mikrokapszulák előállítása laboratóriumi méretben

3.2.1 Felhasznált anyagok

A nátrium-alginátot (viszkozitása 25 °C hőmérsékleten, 2 m/m %-os koncentráció esetén 950 mPas) a Cargill (US) vegyipari vállalattól rendeltem meg. A kalcium-klorid dihidrátot a Sigma-Aldrich cégtől, az 55-57 °C közötti olvadáspontú paraffint a MOL Nyrt. szereztük be. A petroleum-étert (forráspontja: 60-62 °C) a Lach-Ner s.r.o.-tól (Nercetovice, Csehország) vásároltuk. A kókuszolajat a Soya Group Kft. Magyarországtól szereztük be a kísérletekhez. Minden vegyszer analitikai minőségben került beszerzésre és felhasználásuk során eredeti minőségüket megőriztem. Minden vizes oldatot desztillált vízzel készítettem.

3.2.2 Paraffin PCM-et tartalmazó kalcium-alginát mag-héj mikrokapszulák előállítása nagy viszkozitású nátrium-alginátból

Az előzőekben ismertetett eljárás szerint a hőtároló mikrokapszulák előállításának körülményeit paraffin PCM-mel optimalizáltam és azt tapasztaltam, hogy a nagyobb viszkozitású nátrium-alginát alkalmazása esetén (950 mPas a korábbi 14 mPas-hoz viszonyítva, 25 °C-on, 2 m/m %-os koncentrációban) lényegesen nagyobb PCM-tartalom érhető el a kapszulákban. Tekintettel arra, hogy a folyamat paraméterei is jelentősen változtak az előzőkhez képest, ezért az előállítás körülményeit egy rövidített kiegészítő leírás keretében ismertetem.

Olaj a vízben emulziót állítottam elő úgy, hogy 8,1 g szilárd paraffint 45 g nátrium-alginát oldattal (koncentráció: 2,0 m/m %) 65 °C-ra temperálva összekevertem. A paraffin megolvadása után az előemulziót 3×30 másodpercig ultrahang segítségével emulgeáltam, amihez Vibra cell VCX130 (Sonics and Materials Inc., Newtown, USA) szonikátort használtam 130 wattos maximális teljesítményének 40%-ára beállítva. Az elkészített olaj a vízben emulziót 500 g tömegű 4 m/m %-os kalcium-klorid oldatba csepegtettem kímélő keverés mellett. A gélesedési idő (30 perc) lejárta után a részecskéket egy másik, különböző koncentrációjú kalcium-klorid oldatba vittem (minimális érték: 1,0 m/m %, közepes érték: 4,0 m/m %, maximális érték: 7,0 m/m %), hogy egyenletes, meghatározott kalcium-ion tartalmat biztosítsak a kialakult magrészecskék egészében. A magrészecskéket a kalcium-ion kondicionáló oldatból kiszűrtem, és az enyhén kevert nátrium-alginát oldathoz (minimum: 0,5 m/m %, közepes érték: 2,0 m/m %, maximális érték: 3,5 m/m %) adagoltam egyesével. A reakcióidőt minimum érték szerint 1 percnél, közepes értéként 7 percnél, maximális értéként 13 percnél állítottam be. Végül a nyers kapszulákat eltávolítottam a héjképzés során felhasznált oldatból, és desztillált vízzel háromszor leöblítettem. A mikrorészecskék megszilárdítását a már előzőekben tárgyalt hőkezelési eljárásnak alávetve 125 °C-on 15 perc műveleti időtartamig formáztam.

A 3 szintű 3 tényezős Box-Behnken kísérleti tervezést a STATISTICA (R) szoftverrel (Statsoft Inc. USA) végeztük. A PCM tartalmú mikrokapszulák paraffintartalmát ebben a kísérleti sorozatban is 3 folyamatváltozó, azaz a nátrium-alginát koncentráció és kalcium-klorid koncentráció, valamint az érintkezési idő befolyásolja jelentősen. A kísérleti program (**3.2. táblázat**) 15 kísérletből állt, melyek 3 ismétlést is tartalmaztak

(nagy C betűvel jelölt kísérletek). A maganyag előállításához felhasznált nátrium-alginát oldat és az ezt gélesítő kalcium-klorid oldat koncentrációját állandó értéken tartottam.

Kísérlet #	Nátrium-alginát koncentráció (m/m %)	Kalcium-klorid koncentráció (m/m%)	Érintkeztetési idő (min)	Paraffin tartalom (m/m %)	Kapszula átmérő (mm)
M1	3,5	4,0	13,0	52,44	2,29 ± 0,13
M2	3,5	4,0	1,0	71,76	2,19 ± 0,13
M3	2,0	1,0	1,0	78,22	2,24 ± 0,19
M4	3,5	1,0	7,0	72,03	2,29 ± 0,21
M5	0,5	4,0	1,0	81,53	2,17 ± 0,17
M6	0,5	1,0	7,0	75,97	2,28 ± 0,17
M7C	2,0	4,0	7,0	62,28	2,27 ± 0,12
M8	2,0	1,0	13,0	69,18	2,22 ± 0,17
M9	2,0	7,0	1,0	69,10	2,27 ± 0,12
M10C	2,0	4,0	7,0	59,21	2,15 ± 0,10
M11C	2,0	4,0	7,0	58,84	2,12 ± 0,14
M12	0,5	4,0	13,0	64,10	2,01 ± 0,10
M13	2,0	7,0	13,0	52,71	2,21 ± 0,13
M14	0,5	7,0	7,0	67,16	2,19 ± 0,16
M15	3,5	7,0	7,0	40,69	2,12 ± 0,13

3.2. táblázat

Kísérleti program a magas viszkozitású nátrium-algináttal végzett kísérletekhez

A nagy viszkozitású nátrium-alginát felhasználásával készült paraffin töltetre optimalizált eljárásból kiindulva, a kókuszolaj léptéknövelt mikrokapszulázását dolgoztam ki. 2,750 kg 2 m/m %-os nátrium-alginát oldathoz 50 °C-on 1,000 kg előzetesen megolvasztott kókuszolajat adtam, majd ipari homogenizátorral (IKA Ultraturrax-40) 10 percig homogenizáltam, hogy stabil emulziót kapjak. Az emulziót Büchi Encapsulator B-390 készülékkel keverés közben air-lift rendszerű keverő alkalmazásával 100 liter 4 m/m %-os kalcium-klorid oldatba csepegtettem, és 30 percig hagytam gélesedni. A képződött gél szemcséket, amelyek a következő gyártási lépésben magként szolgálnak, leszűrtem, és kúpos áramláterelő betéttel ellátott fluidágyas szárítóban előszárítottam. Propelleres keverővel 10 percig keverve 0,017 m³ 1,3 m/m %-os nátrium-alginát oldathoz 0,0017 m³ térfogatú magot adtam, majd a reakcióelegyet azonos térfogatú ioncserélt vízzel hígítottam. A kapszulákat leszűrtem és ioncserélt vízzel mostam, majd 30 percig 4 m/m %-os kalcium-klorid oldatban kevertetem, majd szűrtem és csapvízzel mostam. A kapszulákat 110 °C-on kúposbetéttel ellátott fluidágyas szárítóban 15 percig szárítottam.

3.3 Kalcium-alginát-kókuszolaj látens hőtároló mikrokapszulák

3.3.1 Felhasznált anyagok

Nátrium-alginátot (viszkozitás 25 °C-on, koncentráció 2 m/m %: 950 mPas) a Cargill-től (Wayzata, MN) vásároltunk. Salétromsavat (Suprapur 65%), Hoechst 33342 festéket, propidium-jodidot, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -t, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -t, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ H_2O -t, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -t, AgNO_3 , nátrium-citrátot és nátrium-nitrátot a VWR International Kft.-től (Debrecen, Magyarország) szereztem be. Az agar-agar a Scharlau Chemie S.A. (Spanyolország) állította elő, a szacharózt, az élesztőkivonatot valamint a 2,3,5-trifenil-tetrazólium-kloridot (TTC) a Sigma-Aldrich-től (St. Louis, MO) vásároltam. A kókuszolajat a Soya Group Ltd. (Győr, Magyarország) biztosította a kísérletekhez. A petrolétert (forráspont 60-62 °C) a Lach-Ner s.r.o-tól (Nercetovice, Csehország) vásároltam. Minden vegyszer analitikai minőségben állt rendelkezésemre. Valamennyi vizes oldat elkészítéséhez desztillált vizet használtam.

A kísérletek során alkalmazott három gombatorzs az MSZ EN 60068-2-10:2005/A1:2018 magyar szabvány által javasolt fajok közé tartozik: *Penicillium funiculosum* NCAIM F 00689, *Paecilomyces variotii* NCAIM F 00862, *Trichoderma viride* NCAIM F 00795.

A gombák szaporításához YES-05 táptalajt használtam a **3.3. táblázat** szerint.

Élesztő kivonat	10 g
Szacharóz	75 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,25 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,0025 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,0005 g
Agar-agar	10 g
Desztillált víz	1000 ml
Sterilizálás	121°C, 15 perc

3.3. táblázat

A gombatorzsek szaporításához felhasznált táptalaj összetétele és előállítási körülményei

3.3.2 Ezüst nanorészecskék előállítása a funkcionalizáláshoz

„A” oldat összetevői:

880 ml MilliQ víz

50 ml 0,2 M nátrium-citrát

20 ml 0,2 M AgNO₃

„B” oldat összetevői:

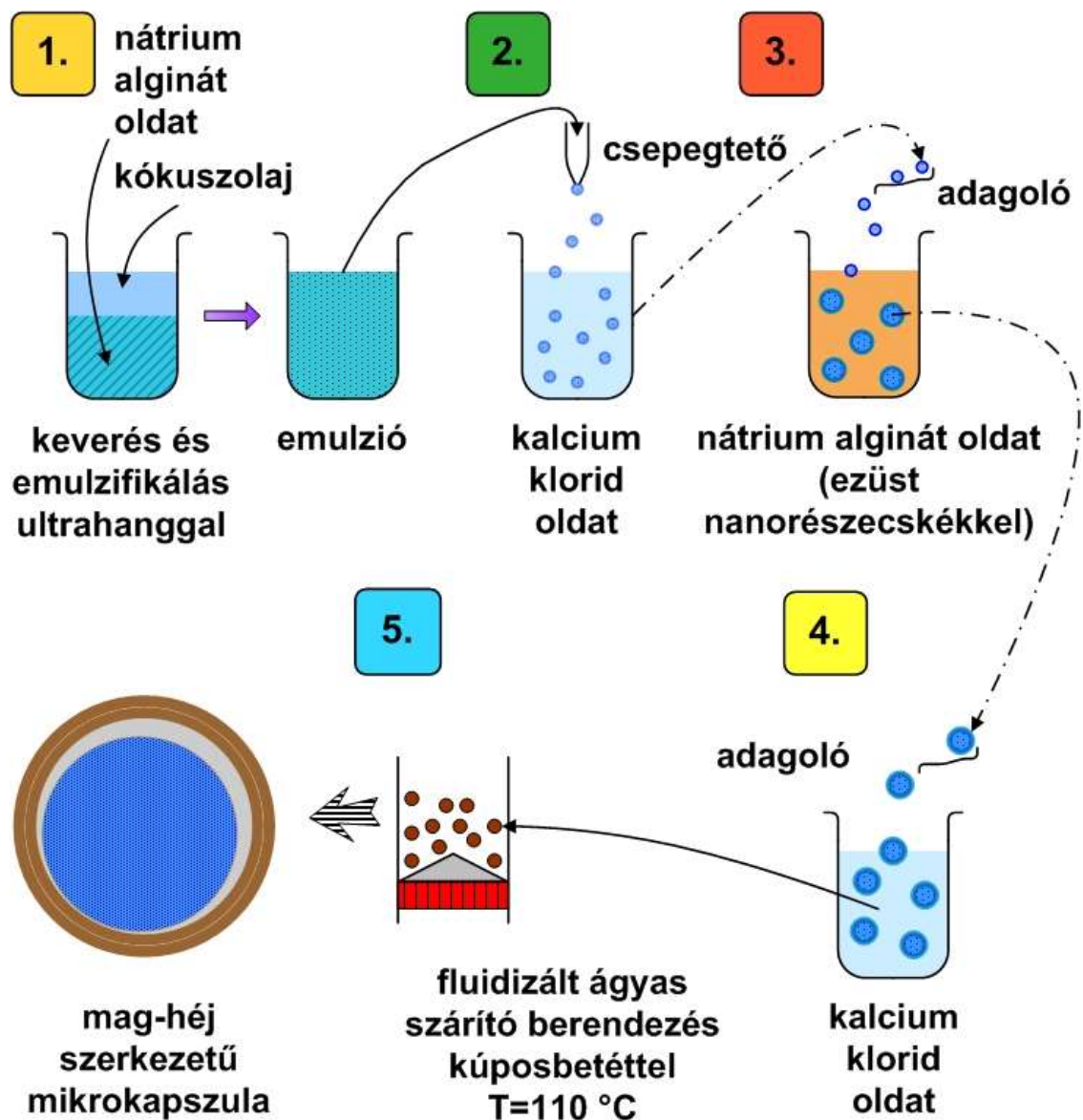
30 ml MilliQ víz

20 ml 0,2 M nátrium-aszkorbát

Az „A” oldatot a „B” oldatot tartalmazó főzőpohárba öntöttem 1000 ford./perc sebességű keverés közben (IKA [IKA, Staufen, Németország] tokmányában saválló acél <KO36> propeller keverőszárral szerelt), és a keverést 1 órán át folytattam. Ezután a keletkezett diszperziót egy mérőhengerbe öntöttem és egy éjszakán át üleptettem. A tiszta felülúszót perisztaltikus pumpával eltávolítottam, a maradékot pedig 8.500 fordulat/perc sebességgel centrifugáltam 24 °C-on 30 percig Sorvall Discovery 90SE ultracentrifugával (Thermo Scientific, Waltham, MA). A felülúszó eltávolítása után a részecskéket 20 ml MilliQ vízben újraszuszpendáltam, és Sorvall Discovery 90SE ultracentrifugával (Thermo Scientific, Waltham, MA) centrifugáltam 70.000 fordulat/perc sebességgel 21 °C-on 20 percig. A felülúszót eltávolítottam, és a részecskéket MilliQ vízben újra diszpergáltam, így 27 ml szuszpenziót kaptam, amelyet Sonics Vibra Cell VCX 130 (Sonics & Materials Inc., Newtown, CT) ultrahanggal kezeltem 3x30 másodpercig 40%-os teljesítménnyel.

3.3.3 Ezüst nanorészecskékkel funkcionalizált kalcium-alginát kókuszolaj mikrokapszulák előállítása

A mikrokapszulákat ismételt határfelületi koacervációs/térhálósítási módszerrel állítottam elő, amelyet a 3.2.2. fejezetben ismertettem. Az eljárást a könnyebb tanulmányozhatóság kedvéért az **3.1. ábrán** mutatom be.



3.1. ábra

Ezüst nanorészecskékkel funkcionizált kalcium-alginát-kókuszosolaj mikrokapszulák előállításának vázlatos menete

A magrészecskék preparálásához 22 g 2 m/m %-os nátrium-alginát oldatot MilliQ vízben (AG0) kevertem össze 8 g kókuszosolajjal 30 °C-on, majd Sonics Vibra Cell VCX 130 (Sonics & Materials Inc., Newtown, CT) segítségével homogenizáltam 3x30 s-ig 40%-os teljesítménnyel. A képződött emulziót cseppenként 4 m/m %-os kalcium-klorid oldatba pipettáztam kevertetés mellett (mágneses keverő, beállított keverési intenzitás: 200 fordulat/perc) és további 30 percig hagytam gélesedni. Az elkészített magrészecskéket szűrtem, és levegőn szárítottam.

Ezüst nanorészecskék nélküli vak mintaként szolgáló mikrokapszulákat a következő módon készítettem. A magrészecskéket 1,3 m/m %-os nátrium-alginát oldatba helyeztem 10 percre, majd a részecskéket szűrővel elválasztottam, 4 m/m %-os kalcium-klorid oldatba öntöttem, és kémelő keverés mellett (keverési sebesség: 200 fordulat/perc) 30 percig gélesítettem. A mikrokapszulákat leszűrtem, desztillált vízzel mostam, majd kúposbetéttel ellátott fluidágyas szárítóberendezésben 120 °C-on 15 percig szárítottam. Az ezüst nanorészecskékkel funkcionizált kalcium-alginát-kókuszolaj mikrokapszulák héjképzéséhez felhasznált ezüst nanorészecske diszperziók összetételét a **3.4. táblázat** tartalmazza.

Ezüst diszperzió	V _{Ezüst nanorészecske} (ml)	V _{MilliQ víz} (ml)
Ag1	0,7	24,3
Ag5	3,5	21,5
Ag10	7,0	18,0

3.4. táblázat

Ezüst nanorészecske diszperziók összetétele héjképzéshez

A nátrium-alginát ezüst nanorészecske diszperziókat a következőképpen állítottam elő: 25 g 2,5 m/m %-os nátrium-alginát oldatot MilliQ vízzel 25 ml AG1, AG5 vagy AG10 diszperzióhoz (**3.4. táblázat**) adtam keverés közben, és az elegyket Sonics Vibra Cell VCX 130 készülékkel ultrahanggal 3x30 másodpercig 40%-os teljesítménnyel kezeltem. A kapott diszperziók 1, 5 és 10 m/m % ezüst nanorészecskét tartalmaztak. Az előzetesen kialakított magokat az ezüst nanorészecskéket tartalmazó nátrium-alginát oldatokhoz adagoltam és 10 percig kevertem, majd szűrés után a részecskéket 4 m/m %-os (m/m) kalcium-klorid oldatba öntöttem és kémelő kevertetés mellett (keverési sebesség: 200 fordulat/perc) 30 percig gélesítettem. A mikrokapszulákat leszűrtem, desztillált vízzel mostam, majd kúposbetéttel ellátott fluidágyas szárítóban 120 °C-on 15 percig szárítottam.

3.4 Vizsgálati módszerek

3.4.1 Paraffint tartalmazó kapszulák szemcsemérete és paraffin tartalma

A mintavétel szabályainak betartásával 50 db kiválasztott részecskének optikai mikroszkóp segítségével (Carl Zeiss, Jena) okulár mikrométer felhasználásával mértem meg a szemcseméretét. Az okulár mikrométer kalibrálása a nagyítási viszonyokhoz, skálázott kalibráló tárgylemez (Carl Zeiss, Jena 1 osztás 10 mikrométer) segítségével történt. A mérési adatokból a részecskék átmérőjének átlagát és szórási értékét határoztam meg.

Körülbelül 1 g tömegű részecskét analitikai mérlegen lemértem és Narva Vibrátor típusú (Gyártó Erbisdorf) mikro golyós malomban 5 percen keresztül őröltem. A homogén őrleményt 20 ml petróleum-éterrel főzőpohárban 60 percen keresztül kevertettem. A petróleum-éter a PCM-ként használt paraffin jó oldószere. A mágneses keverő fűtőlapjának hőmérsékletét úgy állítottam be, hogy az oldat-szuspenzió hőmérséklete 30 °C legyen. A kioldási folyamat után vákuumszűréssel eltávolítottam a kapszularészecskékből visszamaradt feloldatlan szilárd anyagot. A szűrés után kinyert folyadék fázisból vákuum desztilláló (Heidolph Laborota 4001) készülék segítségével eltávolítottam a petróleum-étert. A desztilláló lombikban visszamaradt paraffin tömegét analitikai mérlegen megmértem. A mérési adatokból a kapszulák relatív paraffintartalmát számítással határoztam meg.

3.4.2 Kókuszolajat tartalmazó mikrokapszulák hozamának, kókuszolaj-tartalmának, méretének, morfológiájának és kémiai szerkezetének elemzése

A mikrokapszulák hozamát gravimetriával határoztam meg a (1) egyenlet alapján:

$$\text{Hozam (\%)} = \frac{\text{mikrokapszula tömege (g)}}{[\text{alginát tömege (g)} + \text{kókuszolaj (g)} + \text{kalcium-klorid (g)} + \text{Ezüst nanorészecske (g) az előállítási folyamatban}] \times 100 \quad (1)$$

A PCM-tartalom meghatározásához minden típusú mikrokapszulából 0,15 g-ot őröltem mikrogolyós malomban (Narva Vibrating mill, Knoxfield, Ausztrália), majd a kókuszolaj-tartalmat 20 ml petroléterrel extraháltam és vákuumszűrtem. A szerves

oldószert vákuumban elpárologtattam (Heidolph Laborota 4001), és a maradék kókuszolajat lemértem (2):

Kókuszolaj-tartalom a mikrokapszulákban (%) = mikrokapszulákból kivont kókuszolaj tömege (g) / mikrokapszulák teljes tömege (g) (2)

Az ezüst nanorészecskék méretét Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Malvern, UK) segítségével mértük fotonkorrelációs spektroszkópia alapján. Az ezüsttel töltött kalcium-alginát-kókuszolaj mikrokapszulák méretét optikai mikroszkóppal (Carl Zeiss, Oberkochen, Németország) vizsgáltuk. Mintánként 50 részecskét mértünk, és kiszámítottuk az átlagértékeket és a szórásokat.

A mikrokapszulák morfológiáját FEI Apreo pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM, Thermofisher, 20 kV-os gyorsítófeszültségen vizsgáltuk.

Az FTIR méréseket Jasco FT/IR-4600 (Japán) rendszeren vettük fel, amely egy Jasco ATR Pro One szimpla reflexiós gyémánt ATR kiegészítővel (45°-os beesési szög) és egy 4000-400 cm⁻¹ intervallumban működő DLATGS detektorral volt felszerelve. 4 cm⁻¹-es felbontást és 64 egyedi spektrum együttes összeadását alkalmaztuk. A kiértékelés előtt ATR korrekciót (Jasco Spectra Manager 2-es verzió, Spectra analysis module 2.15.11-es verzió) végeztünk a nyers spektrumon. A kapszulákat achát mozsárban őröltük, és a kapott pasztát (amely a héjat és a belső PCM anyagot is tartalmazza) a gyémánt kristályra helyeztük.

3.4.3 Kis viszkozitású nátrium-alginátból készült paraffint tartalmazó mikrokapszulák termikus jellemzése és stabilitásának vizsgálati módszerei

A termogravimetriai méréseket a Q-1500 D típusú (MOM Hungary) készüléken végeztük, 30 - 500 °C hőmérsékleti intervallumban 10 °C / perces felfűtési sebesség mellett, levegő atmoszférában.

A hőtároló mikrokapszulák termikus viselkedésének analizésére Setaram µDSC3evo típusú differenciális pásztázó kalorimétert (DSC) használtunk. A mintákat 100 µl térfogatú alumínium mintatartóba mértük és hermetikusan lezártuk. A mintákat három termikus ciklusnak vetettük alá 20 – 70 °C hőmérsékleti intervallumban 1 °C / perc felfűtési illetve lehűtési sebességet választva. A keletkezett mérési eredmények

kiértékelését a Calistro Processing (v1.12) szoftver által biztosított környezetben végeztük számítógép segítségével. Az olvadási és fagyási entalpiák meghatározásánál, valamint a termikus folyamatok kezdő, illetve befejező hőmérsékleti pontjainak kalkulálásához alapvonal integrációs eljárást használtam.

A kapszulák ciklikus hőterhelés-állóságának vizsgálata saját tervezésű és kiépítésű gyorsított öregedés vizsgáló berendezéssel történt. A mintákból 0,15-0,20 g került az alumínium mintatartóba. A mintákat 35-85 °C közötti hőmérsékleti intervallumban hőkezelttem. 1 ciklusnak 1 felfűtési és 1 visszahűtési folyamat tekinthető, amelyből minden minta 1000 alkalommal részesült. A tesztfolyamat 1000 gyorsított öregítési ciklusa 44 órán keresztül tartott. A teszt végrehajtását követően az esetleges szivárgásokat megállapítandó, optikai mikroszkóppal történő vizsgálatot végeztem, ezután ismételt differenciális kalorimetriás elemzésnek vettem alá a kezelt mintát. A DSC vizsgálatok vezérlő paraméterei a termikusan kezeletlen mintákhoz használtakkal megegyezők voltak.

3.4.4 Termogravimetriás és differenciális pásztázó kalorimetriás mérések a nagy viszkozitású nátrium-alginátból készült mikrokapszulákkal

A termogravimetriás méréseket Setaram LabsysEvo termikus analízátorral végeztem, áramló, nagy tisztaságú szintetikus levegő atmoszférában (áramlási sebesség 90 ml/perc), állandó 15 °C/perc fűtési sebességgel. A mintákat standard 100 µl-es platinatégelyekbe mértem, és 30-1000 °C hőmérsékleti intervallumban elemeztem. Az eredményeket a Calisto Processing szoftverrel (ver. 1.49) dolgoztam fel, minden mérésből kivontam a korábban rögzített alapvonalat.

A mikrokapszulák hőtároló tulajdonságait Setaram µDSC3evo differenciális pásztázó kaloriméterrel (DSC) határoztam meg -10 és +45 °C közötti hőmérséklet-tartományon, 0,2 °C/perc pásztázási sebességgel. Mindegyik mintát közvetlenül a kaloriméter adagolóedényébe mértem be. Az eredményeket a megfelelő olvadási/fagyási entalpiákkal Calisto Processing szoftverrel (ver. 1.49), dolgoztam fel, és a kezdeti hőmérsékleteket az alapvonal integrációs módszerrel (Tangential sigmoid baseline type) határoztam meg.

3.4.5 Kókuszolajat tartalmazó mikrokapszulák termikus elemzése

A mikrokapszulák hőtároló tulajdonságait Setaram μ DSC3evo (Lyon, Franciaország) differenciális pásztázó kaloriméterrel (DSC) határoztam meg. Mindegyik mintát közvetlenül a kaloriméter adagolóedényébe mértem, és háromszor körbeforgattam. A méréseket -10 és $+45$ °C közötti hőmérséklet-tartományban, először $0,4$ °C/perc fűtési, illetve hűtési sebességet választva, majd két ciklusban $0,2$ °C/perces beállítást választva kiviteleztem. Az eredményeket Calisto Processing szoftverrel (ver. 2.05), a megfelelő olvadási/fagyási entalpiákkal dolgoztam fel, az extrapolált kezdőhőmérsékleteket alapvonal-integrációs módszerrel határoztam meg (tangenciális szigmoid alapvonal típust használtam).

A termogravimetriás analízist LabsysEvo (Setaram, Lyon, Franciaország) TG-DSC rendszeren végeztem, áramló, nagy tisztaságú szintetikus levegőben (20 v/v % oxigén, 80 v/v % nitrogén, áramlási sebesség 90 ml/perc). A mintákat 100 μ l-es alumínium-oxid tégelyekbe mértem és 25 - 1000 °C hőmérséklet-tartományban, 10 °C/perc fűtési sebességgel analizáltam. A mikrokapszulák héjába 300 mikrométeres lyukat fűrtam annak érdekében, hogy elkerüljem azok kiugrását a tégelyből, amit a belső kókuszolaj-tartalom párolgása és a hirtelen felrepedését követő nyomáskiegyenlítődés okozna (felhasználva az előző elemzések során szerzett tapasztalatokat). A kapott kindulási adatokat korrigáltam, és a termoanalizátor saját szoftverével (Calisto Processing, 2.06) dolgoztam fel. A termikus analízátor (mind a hőmérsékleti skála, mind a kalorimetriás érzékenység) kalibrálása többpontos kalibrációs módszerrel történt, amelyben hét különböző hitelesített referenciaanyagot használtam fel a hőelemző műszer teljes üzemi hőmérséklet-tartományára.

3.4.6 Saját fejlesztésű komplex hőtechnikai vizsgálóberendezés

A ciklikus termikus tesztek Sari és Karaipekli [59] módszerével végeztem egy alumínium mintatartóban a saját magam által fejlesztett gyorsított öregezésvizsgáló berendezéssel (4.1. fejezet). A hőtechnikai berendezés tápegységének építéséhez a Linear Technology Low Dropout Positive Adjustable Regulators LT 1083-t (RS Components, London, Egyesült Királyság) használtam fel. A vezérlést egy Arduino Mega2560 REV3 (beszerzési forrás: Revolt Kereskedelmi Kft., Dunakeszi, Magyarország) típusú mikrokontrollerrel oldottam meg. A digitális tápegységhez az Analog Devices AD 660

Monolithic 16-Bit Serial/Byte DACPORT-ot, valamint a Texas Instruments OPA541 High Power Monolithic Operational Amplifier integrált áramköröket építettem be, amiket szintén az RS Componentstől (London, Egyesült Királyság) vásároltam. A hőmérséklet mérő egység elkészítéséhez a MAX 132 \pm 18 bit Adc with serial interface (Texas Instruments, USA), INA128 Precision, Low-Power Instrumentation Amplifiers, BUR BROWN Precision INA131 $G = 100$ Instrumentation Amplifier (Texas Instruments, USA), LM334 3-Terminal Adjustable Current Sources, VISHAY Foil Resistors Ultra High Precision, Z-Foil kulcsalkatrészeket használtam fel, amiket a Farnell (Leeds, Anglia) webáruházból rendeltem meg. A hőmérsékletmérő szenzorok típusa Innovative Sensor Technology IST PT100 (216) Platinum sensor with wires, amit a RS Components (London, Egyesült Királyság) szállított. Az tisztán elektromos hőszivattyú típusa QUICKCOOL HighTech Peltier elem, 40x40x3,6mm, QC-241-1.0-3.9M, ami a Conrad Electronic (Budapest) áruházból származik. A folyadék hűtőkörhöz egy JULABO F33 (Julabo GmbH, Seelbach, Németország) ultratermosztátot üzemeltem be.

A vizsgálandó anyagból fajtanként 0,15-0,20 g-ot mértem be a készülék mintatartójába, és 200 fűtési/hűtési ciklust végeztem 3 és 43 °C között, ami 9 óras vizsgálati időtartamnak felelt meg. A hőciklusos teszt után DSC méréseket végeztünk az olvadási/fagyási entalpiák és az eredeti értékek összehasonlítására, hogy megvizsgáljuk a mikrokapszulák esetleges szivárgását.

3.4.7 Ezüst-tartalom és minőség meghatározása ICP-MS és XPS módszerekkel

Az ezüst-tartalom meghatározása induktív csatolású plazmához kapcsolt tömegspektrométerrel (ICP-MS) történt. Az ezüst feloldásához 0,4 ml nagy tisztaságú tömény salétromsavat adtam a mintákhoz. 24 óra elteltével a mintaoldatokat feltöltöttem ultratiszta vízzel (Elga Purelab, 18,2 M Ω cm⁻¹) mérőlombikban (5 ml) és 10-szeresére hígítottam. A mérésekhez használt Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS (Thermo Scientific, Waltham, MA) műszert kvadrupól tömegszűrővel KED módban (Kinetic Energy Discrimination) hélium gázzal üzemeltettem. Három vakmintát az alábbiak szerint készítettem: 0,4 ml Suprapur salétromsavat ultratiszta vízzel 5 ml-ig töltöttem egy mérőlombikba, és 10-szeresére hígítottam az ICP-MS méréshez.

A mosott ezüst nanorészecskék összetételének elemzése érdekében azokat 60 °C-on szárítottam, és röntgen fotoelektron spektroszkópiával (XPS) vizsgáltam az ezüstformákat (EA 125 electron spectrometer, Omicron Nanotechnology GmbH, Németország) nem monokromatikus MgK α (1253.6 eV) gerjesztésnél. A felvett spektrumokat CasaXPS és XPS MultiQuant szoftverekkel elemeztem.

3.4.8 Antibakteriális vizsgálat

Az ezüst nanorészecskéket tartalmazó mikrokapszulák antibakteriális hatékonyságát az ampicillin (Amp) rezisztens pKOT-1 plazmidot (pKOT-1/SJW2536) tartalmazó flagellinhiányos Salmonella szerovar Typhimurium SJW2536 törzsön teszteltem, hogy lehetővé tegyem ennek a baktériumnak a kizárólagos szaporodását Amp tartalmú táptalajon. Egy 3 ml-es Luria Broth (LB) táptalajt, amely 100 μ g/l Amp-t tartalmazott, beoltottam pKOT-1/SJW2536-tal egy frissen készített LB/Amp lemezről, és egy éjszakán át 37 °C-on tenyésztettem erőteljes rázás közben (285 fordulat/perc). 3 ml LB/Amp friss tápközeget oltottam be 3, 6 és 15 μ l starter kultúrával, és 37 °C-on és 285 rpm-en növesztettem. 3 óra elteltével megmértem a tenyészetek optikai sűrűségét 600 nm-en (OD₆₀₀), és 0,11-nek, 0,22-nek és 0,45-nek találtam a 3 (A), 6 (B) és 15 (C) μ l-es indukált tenyészeteknél. A sejtszám meghatározására áramlási citometriát használtam. A sejteket Hoechst 33342-vel és propidium-jodiddal festettem [60]. Az áramlási citometriát Beckman Coulter Gallios áramlási citométerrel (Brea, CA) végeztem 488/620 nm Ex/Em hullámhosszon propidium-jodid és 405/450 nm Hoechst 33342 esetében. Az LB táptalajt 1 ml tenyészet centrifugálásával távolítottam el 5 percig 6000 g-n, hogy elkerüljem a további baktériumok növekedését, és a sejtpelleteket 1 ml MilliQ vízben újraszuszpendáltam. Ezt a lépést még egyszer megismételtem. A sejtszuszpenziókat MilliQ víz hozzáadásával hígítottam, hogy 2x10⁵/ml, 4x10⁵/ml, 2x10⁶/ml és 4x10⁶/ml sejtszámot kapjak. 28,5 \pm 0,9 mg-os, 0, 1, 5 és 10% ezüsttel előállított mikrokapszulákat 2 ml-es, kúpos fenekű KliklokTM mikrocentrifugacsövekbe (Simport, Beloeil, Kanada) helyeztem, és mindegyik sejtszuszpenzióból 1 ml-t pipettáztam. Negatív kontrollként mikrokapszulák nélküli bakteriális hígításokat is inkubáltam. A sejtszuszpenziót tartalmazó mikrocentrifuga csöveket óvatosan forgattam Bio RS-24 Mini-Rotator (BioSan, Riga, Lettország) berendezésében, szobahőmérsékleten. A sejtek túlélésének 6 és 24 óra elteltével történő ellenőrzésére minden csőből 100 μ l mintát adtam 900 μ l LB/Amp

táptalajhoz, és 16-20 órán át 37 °C-on, erőteljes rázatással (285 fordulat/perc) növesztettem. A sejtek jelenlétét vizuálisan detektáltam az egynapos tenyészetek zavarosságának változásával. További 100 µl-t gyűjtöttem a 6 órás, illetve 24 órás rotációs mintákból az ezüst ICP-MS analízishez.

3.4.9 Mikrokapszulákba beépített ezüst nanorészecskék gombaellenes hatásának vizsgálata

Az ezüsttel vagy anélkül készült kalcium-alginát-kókuszosolaj gyöngyöket 20 másodpercig 10^6 spóra/ml koncentrációjú gomba szuszpenzióval bevontuk, és szűrőpapíron 25 °C-on 3 órán át tároltuk. Ezután egy fertőzött mikrokapszulát 4 ml YES-05 táptalajba helyeztünk egy kémcsőben, és 25 °C-on 4 napig inkubáltuk. Végül feljegyeztük a micélium átmérőjét, és a penésztelep térfogatára vonatkoztatva számítottuk.

4 Eredmények

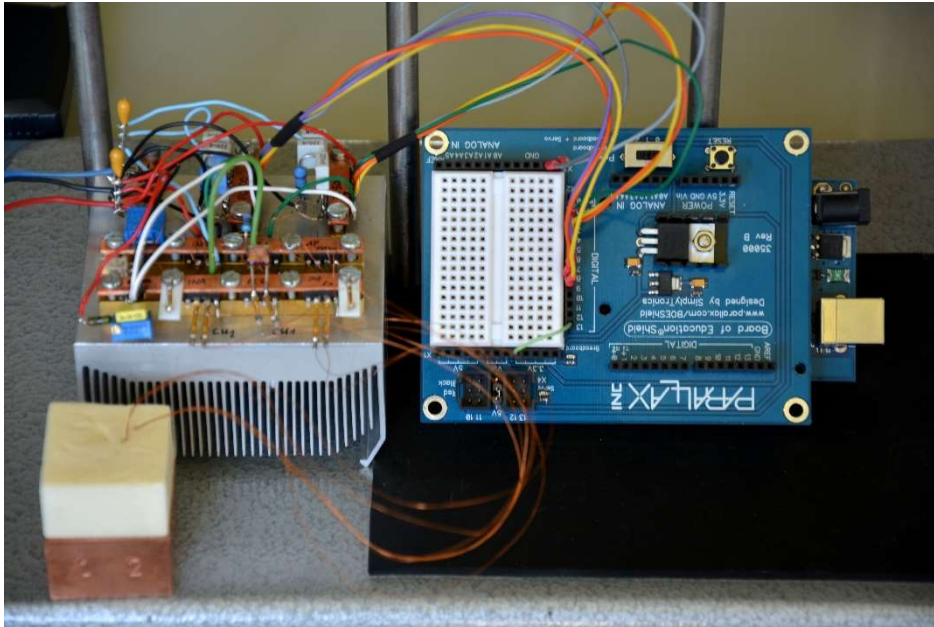
4.1 Saját fejlesztésű komplex hőtechnikai vizsgálóberendezés a mikrokapszulák jellemzéséhez

A kutatómunka során a fejlesztett hőtároló mikrokapszulák ciklikus öregedését modellező készülék megépítése vált szükségessé, mert a kereskedelmi forgalomban ilyen kutatóeszköz nem fellelhető. A tudományos eszközök piacán hasonló műszaki tartalommal bíró készülékek természetesen léteznek, de konkrétan az adott célfeladatra ezek nem lettek volna sikeresen adaptálhatók. További előnyként mutatkozik a „csináld magad” típusú berendezéseknél, hogy könnyen tovább alakíthatók, eltűnnek a szervizelési problémák, valamint a műszer nem egy „fekete dobozként” jelenik meg a munka során, hanem transzparens a működése. A berendezést főbb alkotóegységeinek rövid leírásán keresztül mutatom be:

A tápegység feladata a hálózati tápfeszültséget átalakítani a készülék további részegységei számára felhasználható formára és a szükséges védőáramkörök is itt foglalnak helyet.

A mikrokontroller felel a gép és ember közötti kommunikációért (megfelelő perifériákon keresztül), itt található a rendszer vezérlőközpontja, ami a program parancsait végrehajtja, továbbá ide illeszkednek az analóg és digitális be-, illetve kimenő csatornák. Az általam választott mikrovezérlő (4.1. ábra) a tudományos körökben is elterjedten alkalmazott Arduino családból való, könnyen programozható (C++) elektronikai platform. Az eszköz moduláris jellegű építkezéshez lett kitalálva, így gyorsan és egyszerűen illeszthető a kutatómunkában folyamatosan változó igényekhez.

A hőmérsékletmérő egység tartalmazza a hőmérő szenzorokat (Pt 100) és azokhoz tartozó jelkondicionálókat, valamint átalakítja a hőmérsékletmérésből származó analóg villamos jelet digitális formába -50 – 150 °C tartományban, 0,01°C garantált bizonytalanság mellett.



4.1.ábra

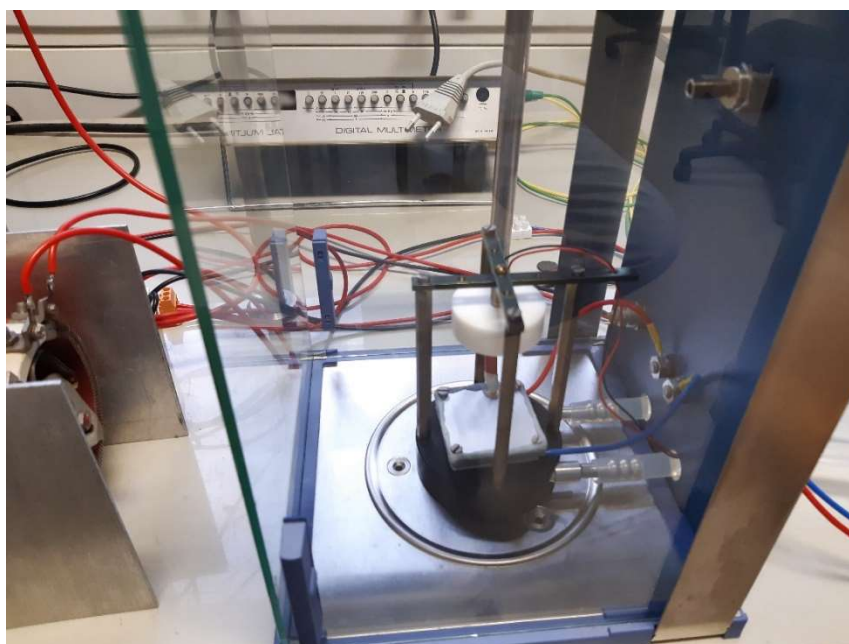
Arduino mikrovezérlő a hozzá kapcsolódó hőmérsékletmérő körrel

A termoelektromos hűtő-fűtő egységnek a lelke egy Peltier-cella, ami a rajta átfolyó áram irányától és erősségétől függően a vele szoros termikus kapcsolatban álló mintatartótól (4.2. ábra) adott mennyiségű hőenergiát von el, illetve ad át. Ehhez a tisztán elektromos hőszivattyúhoz kapcsolódik egy folyadékűtő kör, ami az eszköz túlmelegedését hivatott megakadályozni hűtő üzemállapotban, valamint extra hőforrásul szolgál fűtő üzemmódban. A Peltier- cellát egy 16 bit felbontású, digitálisan vezérelhető tápegység látja el villamos energiával. A részegység az újrahasznosítás jegyében egy már nem működő analitikai mérleg vitrinjébe lett beépítve, aminek atmoszféráját folyamatosan kis térfogatú száritott levegővel tápláltam. Így el tudtam kerülni az alacsony hőmérsékleteknél jelentkező páralecsapódást (4.3. ábra).



4.2. ábra

Alumíniumból készült mintatartó ezüst nélküli (I) és ezüstöt tartalmazó (II) kalcium-alginát-kókuszosaj mikrokapszulákkal töltve



4.3. ábra

Jó megfigyelhetőséget és megfelelő izolációt biztosító vitrinben elhelyezett termoelektromos temperálóegység

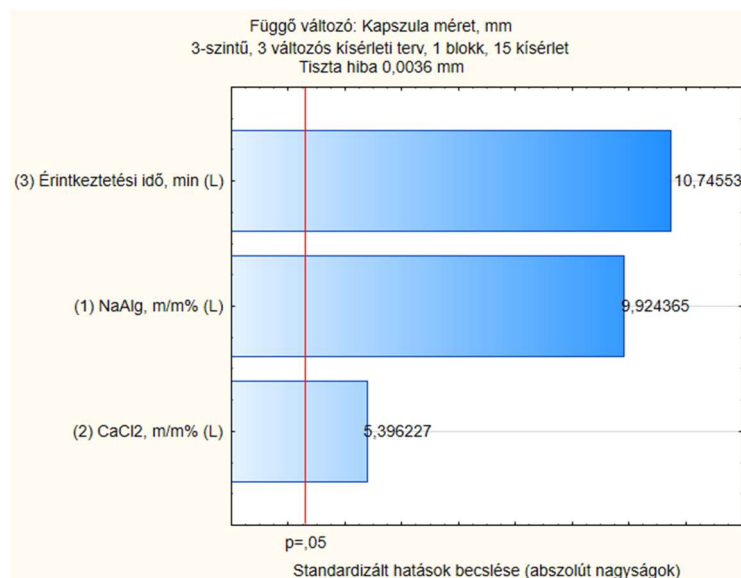
Az elkészült műszer alkalmas több ezer hűtési és fűtési cikluson keresztül öregíteni a mintákat programozott hőmérsékleti profil mellett. A számítógéphez is kapcsolható berendezés mérési adatokat (hőmérséklet, ciklusszám) rögzíthet a merevlemezen, így a teljes öregítési ciklus dokumentálható. A készülék több hőmérsékletmérő szenzorral rendelkezik, így differenciális termikus analízis is megvalósítható vele. A különleges kiképzésű Peltier-teleppel a berendezés olvadáspontmérő mikroszkóp nagy precizitású digitális vezérlésű temperált tárgyasztalaként is funkcionálhat.

4.2 Kalcium-alginát-paraffin hőtároló mikrokapszulák

4.2.1 Részecskeméret

A maganyagnak előállított mátrix szerkezetű gélesített részecskék tömeg szerinti szemcseméret eloszlása szűk tartományban ingadozik. A **3.1. táblázat** tartalmazza a végső hőkezelési lépésen átesett mag-héj szerkezetű kapszulák átmérőjét és ezek szórását. A kapszulák átmérője 2,16 mm és 3,04 mm között volt. A részecskeméret adatok szórása nem jelentős 0,11 mm és 0,19 mm közé esik, ami átlagosan 5,5 %-os tapasztalati szórási értéknek felel meg.

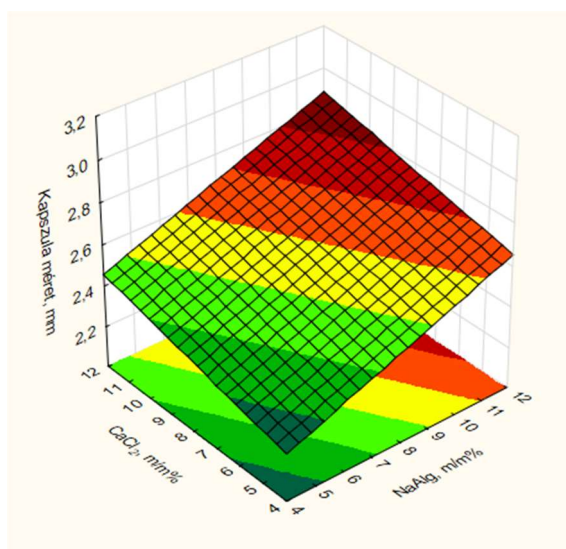
Statisztikai kiértékelést követően a három legfontosabb hatással bíró vizsgált műveleti paraméternek a lineáris hatása a kapszulák méretére szignifikáns, ez látható a **4.4. ábrán** bemutatott Pareto diagramon. A gélesítő oldat és a maganyag érintkezési idejének, valamint a nátrium-alginát koncentrációjának van a legnagyobb hatása, de a kalcium-klorid koncentráció is szignifikánsan befolyásolja a vizsgált paramétert. A kontakt idő, a nátrium-alginát koncentráció és a kalcium-klorid koncentráció p értéke \pm 95 %-os szintű konfidencia intervallumon belül külön-külön 0,0086, 0,0100 és 0,0327 értékűnek adódott, amelyek jóval az általánosan elfogadott 0,05 érték alatt helyezkednek el. A számított adatokból kijelenthető, hogy a kísérletek megbízhatósága megfelelő volt: a tiszta hiba a centrumponthoz +0,0036 mm (ami 0,14% -nak felel meg).



4.4. ábra

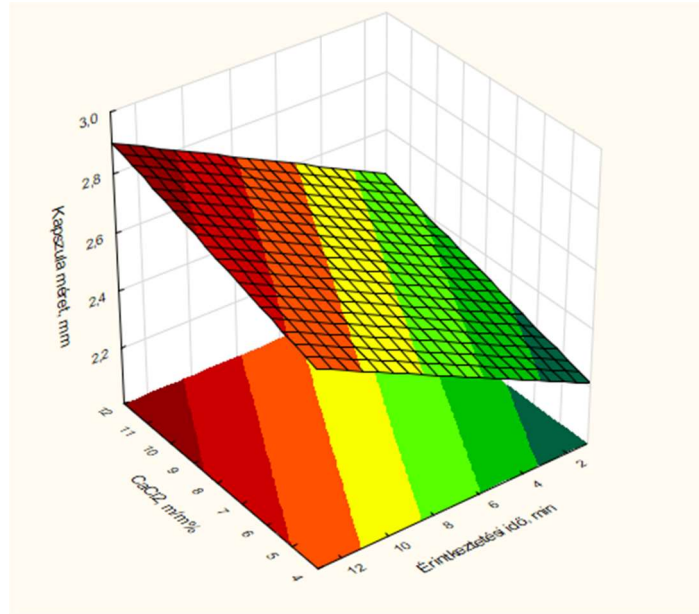
Pareto diagram az érintkezési idő, a nátrium-alginát (NaAlg) és a kalcium-klorid koncentráció méretre gyakorolt hatásának szemléltetésére

A 4.5. ábrán valamint a 4.6. ábrán megfigyelhető, hogy a mikrokapszulák mérete egyértelműen növekszik az érintkezési idő, illetve a nátrium-alginát és a kalcium-klorid koncentrációjának növelésével. Ez a megállapítás logikusan abból következik, hogy mindhárom tényező elősegíti azt a kémiai reakciót, amely fokozatosan növekvő térhálós kalcium-alginát tömeget eredményez a maganyag körül.



4.5. ábra

A kalcium-klorid és a nátrium-alginát koncentráció kapszulaméretre (átmérő, mm) gyakorolt hatása



4.6. ábra

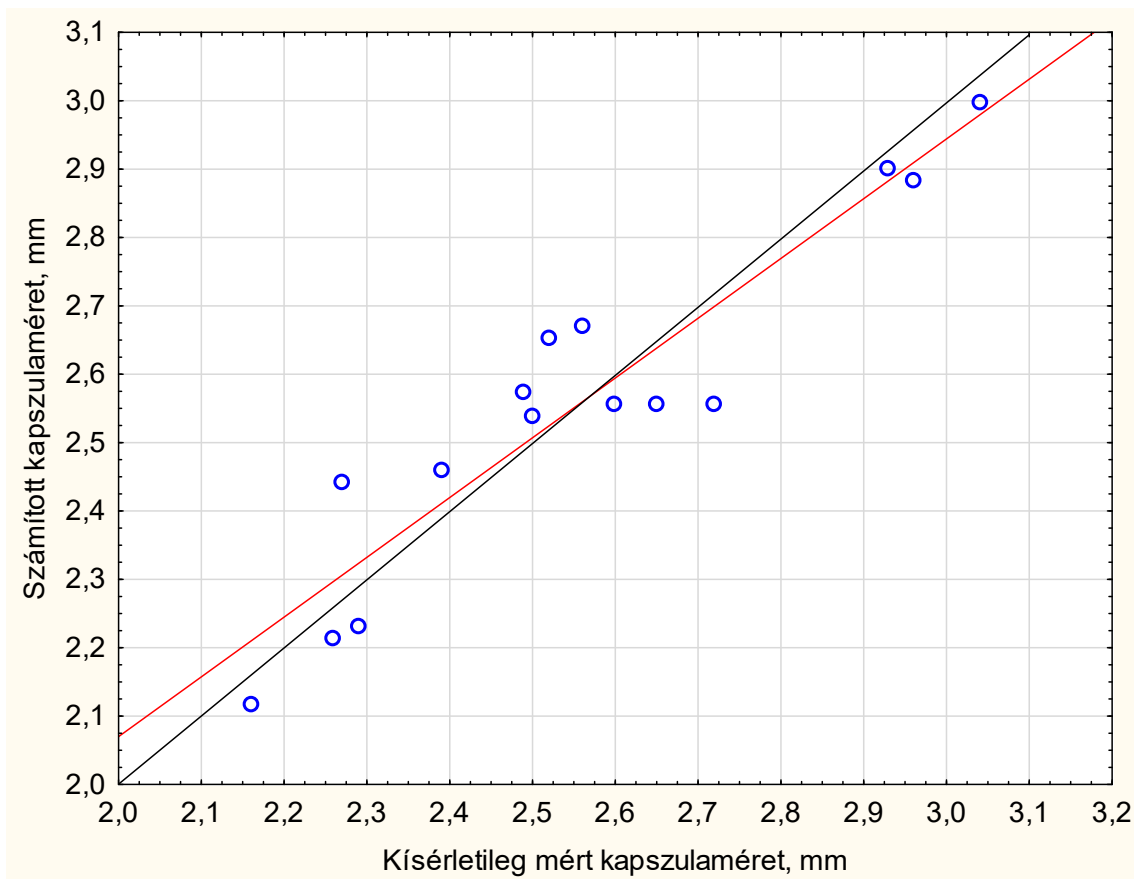
A kalcium-klorid koncentráció és az érintkeztetési idő függvényében kialakuló kapszula méret 3 dimenziós megjelenítése

A hőtároló kapszula méretének a vizsgált előállítási paramétereiktől való függését többváltozós regressziós analízissel határoztam meg, csak a szignifikáns hatásokat (lásd Pareto diagram) figyelembe véve, amelynek végeredménye a következő lineáris egyenlet:

$$D = 0,05287 \cdot X_{NaAlg} + 0,02875 \cdot X_{CaCl} + 0,03817 \cdot t + 1,63597$$

Az egyenletben a D (mm) a kapszulák átlagos átmérője, X_{NaAlg} (m/m %) a nátrium-alginát koncentrációja, X_{CaCl_2} (m/m %) a kalcium-klorid koncentrációja és t (min) a maganyag és a nátrium-alginát közötti érintkeztetési idő a hidrogél héj képzése során.

A mért és az előre jelzett kapszulaméreteket a **4.7 ábrán** hasonlítom össze, ami jó egyezést jelez. Mind a 15 kísérletben a megfigyelt és az előre jelzett értékek közötti relatív eltérés 1,0 és 7,6 % között volt, átlagosan +3,7 %, ami megfelelően pontos előrejelzésnek tekinthető.

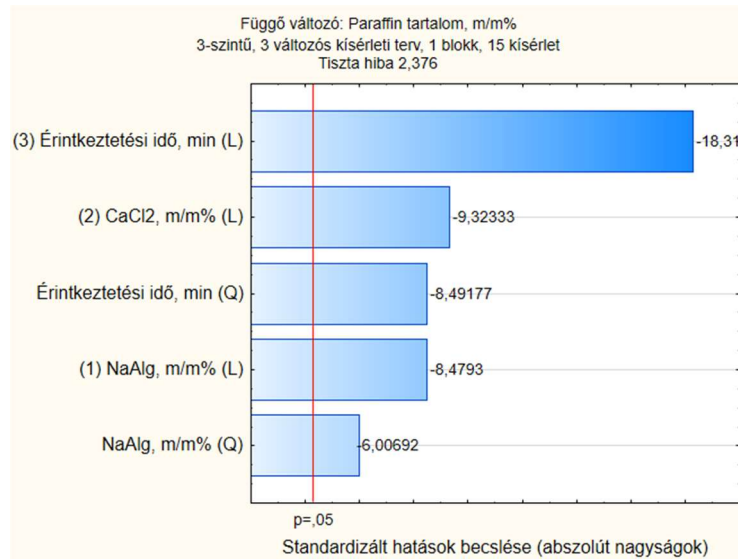


4.7. ábra

A mért és a számított kapszulaméreték összehasonlítása; fekete vonal: 1:1 megfelelés egyenese, piros vonal: illesztett egyenes, meredeksége: 0,875, $R^2=0,874$

4.2.2 Hőtároló mikrokapszulák paraffintartalma

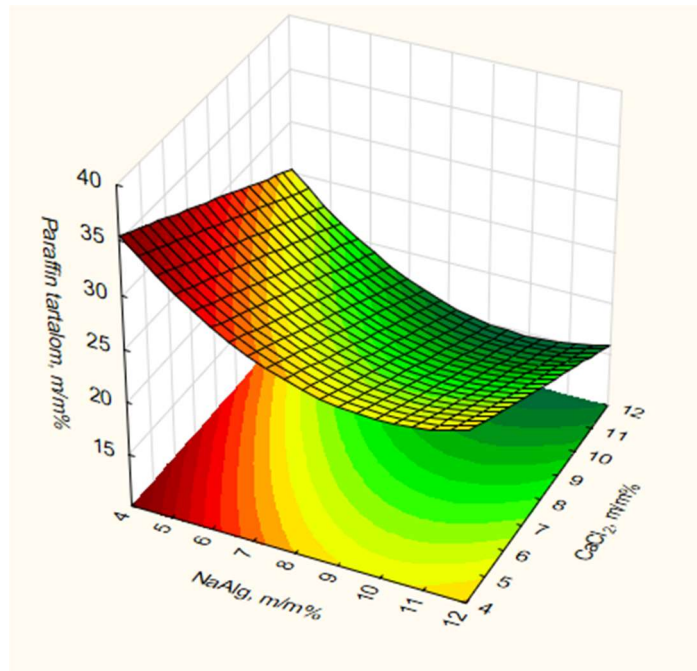
A kiértékelés során arra a következtetésre jutottam, hogy a kapszulák paraffintartalma ugyanazoktól a műveleti paraméterektől függött, mint a kapszulák mérete. Az érintkeztetési idő, a nátrium-alginát és a kalcium-klorid koncentráció lineáris hatásai mellett a nátrium-alginát koncentrációval és az érintkeztetési idővel négyzetes összefüggések is kirajzolódtak. Az említett változók közül az érintkeztetési időnek volt a legnagyobb hatása a paraffin tartalomra, ami a **4.8. ábrán** látható Pareto-diagramon látható.



4.8. ábra

Pareto diagram az érintkeztetési idő, a kalcium-klorid és a nátrium-alginát (NaAlg) koncentráció paraffin tartalomra gyakorolt hatásának illusztrálására

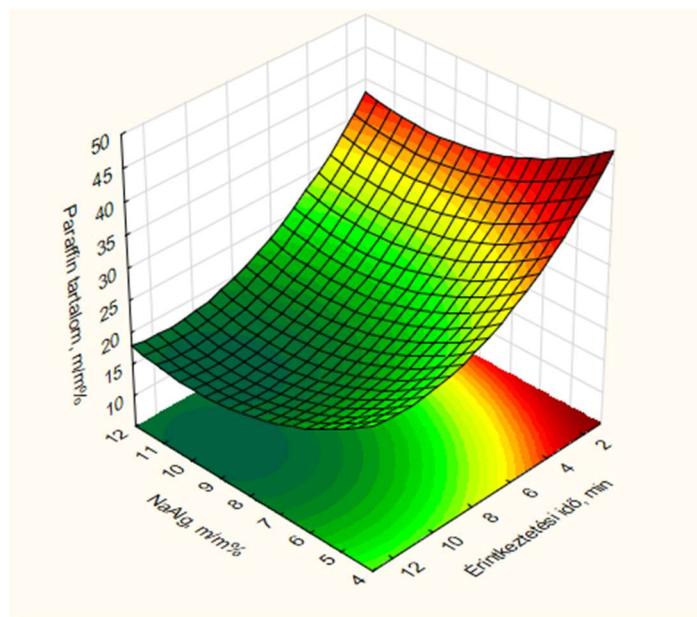
A kísérleti adatokhoz regressziós analízissel illesztett válaszfelületek egyértelmű függőséget mutattak a vizsgált változóktól. A **4.9. ábra** azt mutatja, hogy állandó érintkeztetési időnél ($t=8$ perc) a relatív paraffin tartalom csökken a kalcium-klorid koncentráció növekedésével, és a nátrium-alginát koncentráció növekedésével 4,0 és 8,0 m/m % között, miközben 8,0 m/m % felett ez a hatás gyakorlatilag megszűnik. A kalcium-klorid koncentrációtól való függés lineáris és valamivel gyengébbnek mondható a másik két vizsgált paraméterhez képest.



4.9. ábra

Rögzített érintkeztetési idő mellett (8 perc) a PCM tartalom (m/m %) függése a nátrium-alginát- és a kalcium-klorid koncentrációjától (m/m %)

Az **4.10. ábrán** látható érintkeztetési idő hatása a maganyag és a gélesztő oldat között szintén nem lineáris lefutású, ugyanis a kapszulák paraffintartalma 2,0 és 8,0 perc között jelentősen csökken, majd nagyobb reakcióidő elteltével ez a hatás elhanyagolhatóvá válik. Megjegyzendő, hogy a kalcium-klorid koncentráció a **4.10. ábrán** állandó (8,0 m/m %) volt.



4.10. ábra

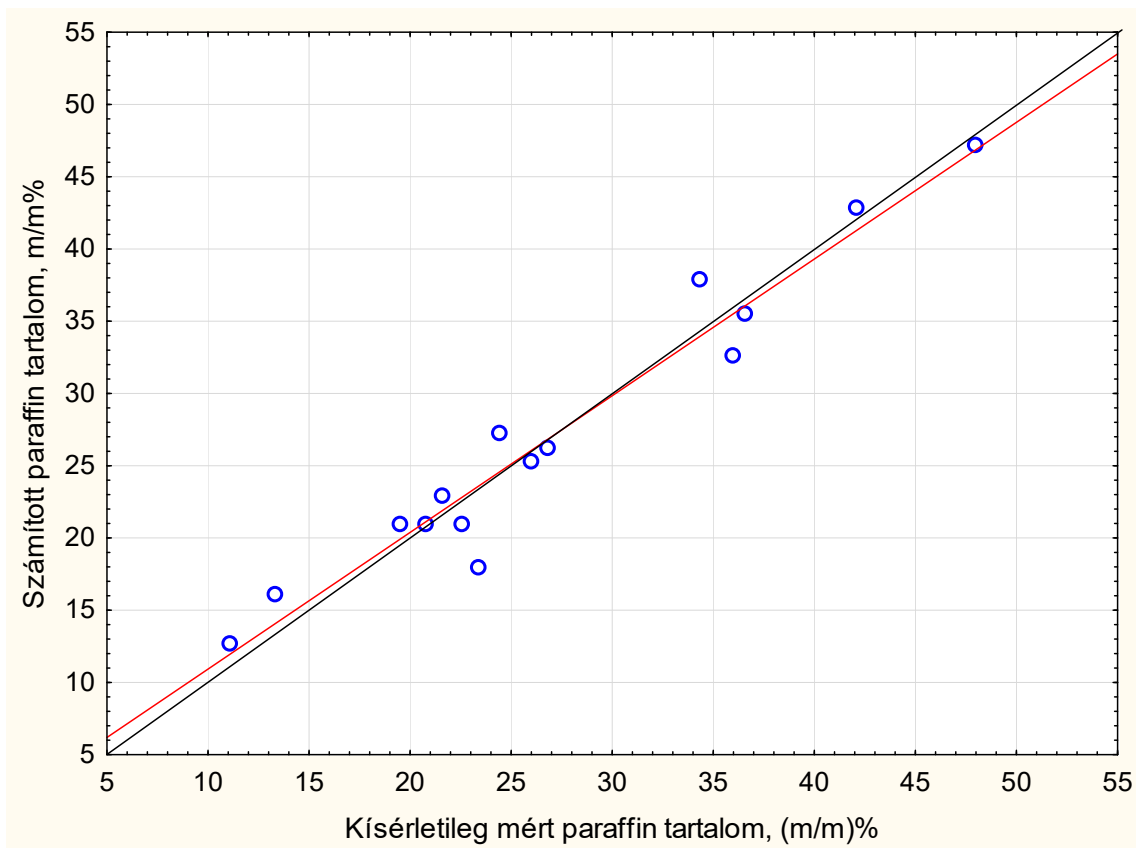
Az érintkeztetési idő és a nátrium-alginát (NaAlg) koncentráció hatása a paraffin tartalomra

A hőtároló mikrogömbök PCM tartalmának függését a vizsgált változóktól többváltozós másodfokú regresszióval határoztam meg, ami a következő egyenlettel írható le:

$$Y_P = -5,96 \cdot X_{NaAlg} + 0,30 \cdot X_{NaAlg}^2 - 1,27 \cdot X_{CaCl_2} - 4,305 \cdot t + 0,189 \cdot t^2 + 80,45$$

Az egyenletben Y_P (m/m %) a kapszulák paraffintartalma, X_{NaAlg} (m/m %) a nátrium-alginát koncentrációja, X_{CaCl_2} (m/m %) a kalcium-klorid koncentrációja, és t (min) a kapszulák és a gélesítő oldat közötti érintkeztetési időnek feleltethető meg.

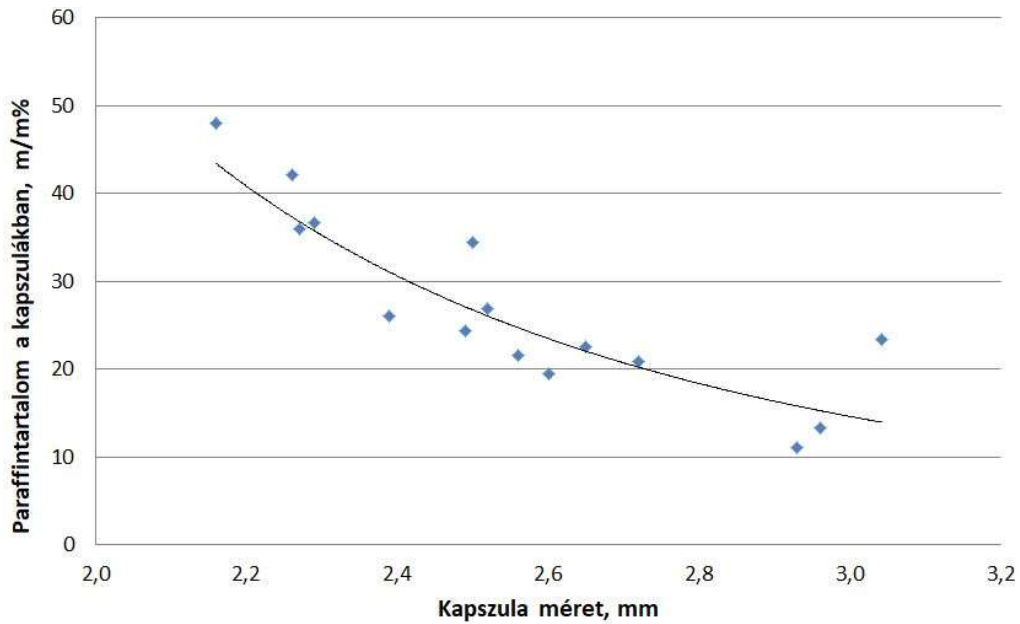
A paraffin tartalom ismételt kísérletekkel meghatározott tiszta hibája 2,38 m/m %-nak adódott a vizsgált paraméter értékeinek centrumpontjában, ami 11,3 %-os átlagos szórásnak felel meg. A **4.11. ábra** tanúsága szerint a számított paraffin tartalom a mért adatokkal jó egyezést mutat.



4.11. ábra

A kísérletileg mért és a számított paraffin tartalom (m/m %) összehasonlítása; fekete vonal: 1:1 megfelelés egyenese, piros vonal: illesztett egyenes, meredeksége: 0,944, $R^2=0,946$

A paraffin tartalom változása a kapszulákban legegyszerűbben az alginát héj tömegének növekedésével magyarázható. Kijelenthető, hogy a magban lévő paraffin nettó tömege nem változott (2,41 mg kapszulánként), tehát tömegaránya a méret, azaz a a héjanyag növekedésével csökkent. A trendet a **4.12. ábrán** követhetjük nyomon.

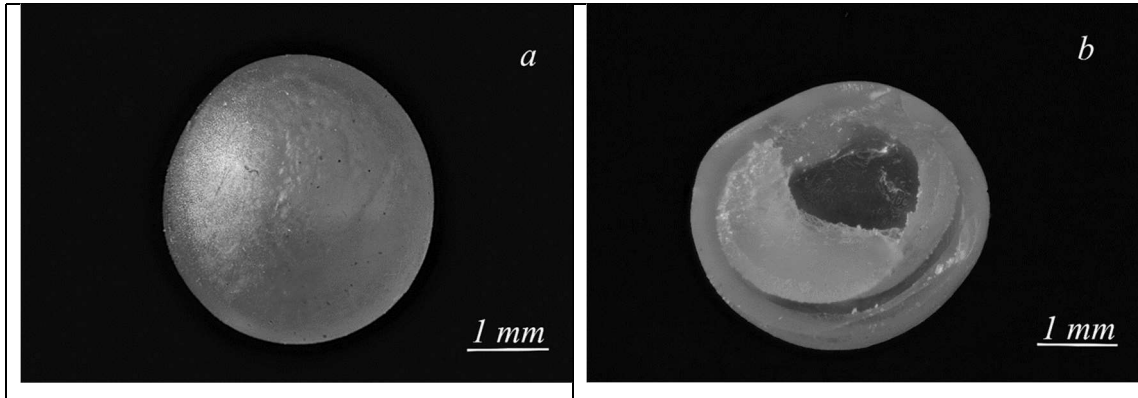


4.12. ábra

PCM mennyiség (m/m %) a kapszulák hőkezelés utáni méretének függvényében

4.2.3 Kalcium-alginát-paraffin mikrokapszulák morfológiai leírása

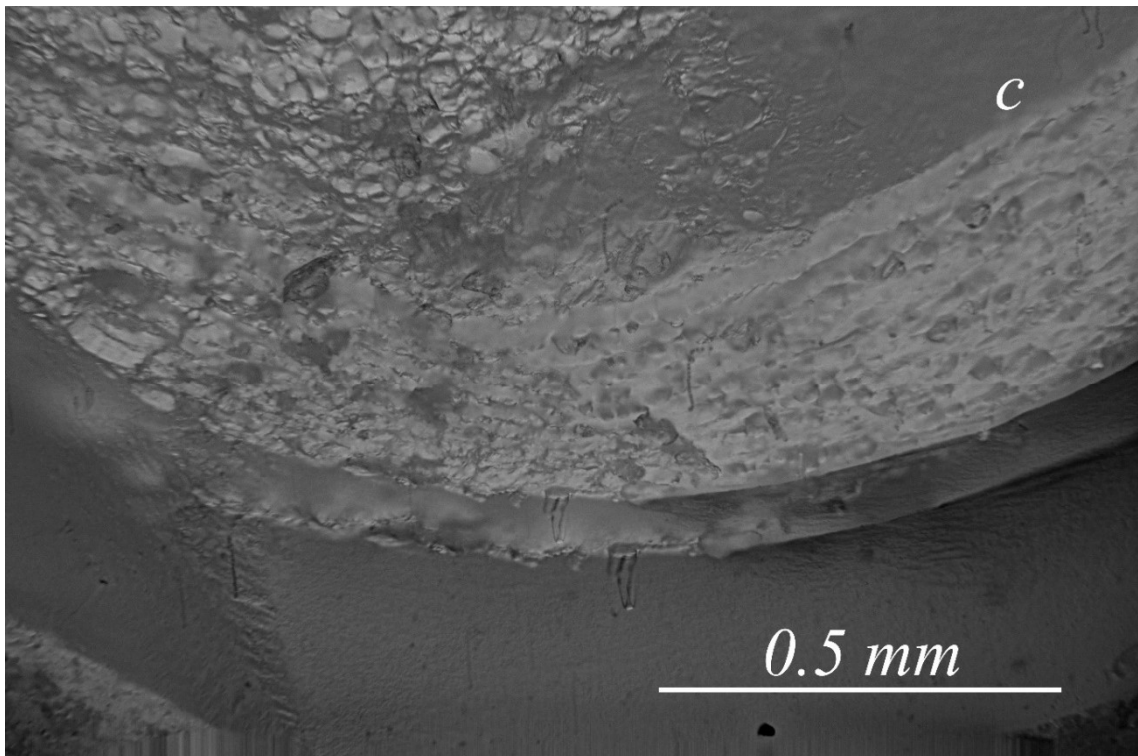
A leírt módszerrel előállított kapszulák szinte tökéletes gömb alakúak, sima felületűek, kevés sekély bemélyedésekkel a felszínükön. A **4.13. ábrákon** látható SEM felvételeken a kísérleti terv 1. kísérletében (**3.1. táblázat**) kapott kapszula külső megjelenését és törött keresztmetszetét mutatom be példaként. Az ebben a kísérleti sorozatban kapott relatív paraffin tartalom az egyik legalacsonyabb érték volt az összes kísérlet közül. Mint fentebb említettem, más folyamatváltozók sokkal magasabb paraffin arányt eredményeztek a kapszulafal tömegének (és vastagságának) csökkenése miatt. Az **4.14. ábra** egy törött kapszulát mutat nagyobb nagyításban. Ennek a kapszulának az alginát héja körülbelül 300 μm vastag, a fénykép bizonyítja, hogy az ismételt ionos térhálósítás és a végső hőkezelés kompakt és pórusmentes kapszulafalat eredményezett, sima és üvegszerű metszeti felülettel. Felismerhető az elektronmikroszkópos felvételen az is, hogy a kapszula fala két egymáshoz olvadó kalcium-alginát rétegből áll. Mivel a magban nem látható egyértelműen az alginát mátrix, feltételezhető, hogy a maganyag, amely eredetileg jelen volt a részecskékben, a hőkezelés során a kapszula falához vándorolt, ami a fal belső felületén látható.



4.13. ábra

Optikai mikroszkópos felvétel a kísérleti terv 1. kísérletben kapott kapszula külső megjelenéséről (a) és törött keresztmetszetéről (b)

A kísérleti adatokból további információ nyerhető a hőkezelt kapszula átmérőjéről és átlagos falvastagságáról, valamint a kapszulában lévő paraffin mennyiségéről és tömegarányáról. Ezekből az adatokból más tulajdonságok is számíthatók, mint például a kapszula tömege, a kapszula átlagos sűrűsége, a fal tömege, a kapszulafal térfogat- és tömegaránya, a kapszula belsejében a levegővel telt üregnek a térfogathányada.



4.14. ábra

Hőtároló mikrokapszula keresztmetszeti képe (törött)

A **3.1. táblázatban** két példa látható az egyik legalacsonyabb és a legmagasabb paraffin tartalomra (1. és 5. kísérlet). Értékelés után az adatokból azt a következtetést vontam le, hogy a relatív paraffin tartalom növekedése a kapszulafal kisebb tömegének köszönhető, ami a kapszula kisebb átmérőjének felel meg. Ezért a kapszulafal tömeg- és térfogataránya is jelentősen csökkent a paraffin arány növelésével. A kapszulák belsejében lévő üreg térfogataránya azonban 33 és 39 (% v/v) között ingadozott, mivel az űrtartalom csökkenésével egyidejűleg az egész kapszula térfogata zsugorodott.

Három alkalommal (1., 9. és 11. kísérlet) a hőkezelés előtt is meghatároztam az átlagos kapszulaméreteket, amelyeket rendre 5,33, 4,32 és 5,41 mm-nek mértem. Ugyanezen sarzsából származó részecskék végső formázás utáni méretei 3,04, 2,27 és 2,60 mm-nek adódtak. Összehasonlítva az említett méreteket, a méretkülönbségekből adódik, hogy a hőkezelés során a fal anyagának vízvesztése és szerkezeti változása (üvegesedés) a kapszulák külső átmérőjének 43-53%-os csökkenését eredményezte, ami 81-89 %-os térfogatcsökkenésnek felel meg.

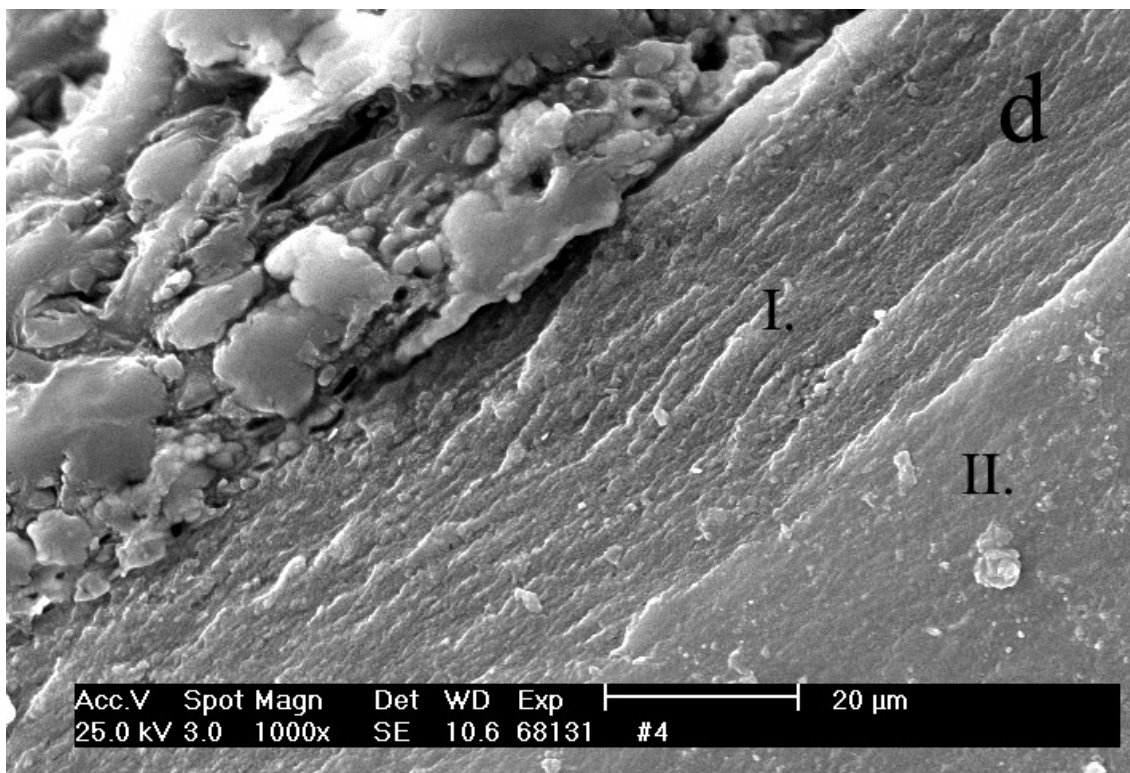
4.2.4 Kalcium-alginát látens hőtároló mikrokapszulák formázásakor lezajló folyamatok mechanizmusa

Feltételezhető, hogy a vizsgált folyamatban a paraffin kapszulázása határfelületi koacervációs/térhálósító mechanizmussal történik, amely legalább három különálló lépésből áll. Elsőként, miután az O/W emulziót a térhálósító kalcium-oldatba csepegtetjük (maganyag előállítás), a cseppekben lévő folytonos fázis, a nátrium-alginát reakcióba lép a kalciumionokkal és térhálós kalcium-alginát keletkezik a felületen, a cseppek belsejében koacervátum fázis keletkezik. Mivel a nátrium-alginát főként a cseppek belsejében található, és a kalcium-ionok transzportja diffúzióval megy végbe kívülről a cseppek belső tartományába, radiális koncentrációgradiens alakulhat ki a magrészecskékben, a térhálósodási sűrűség csökkenésével kívülről befelé. Ez azt eredményezi, hogy a kalcium-ion többlet a magrészecskék felszíne közelében, a folyamatos folyadék- és részecskefázis határfelületének közelében a legmagasabb.

A folyamat a héj formázási lépésben folytatódik, ahol a kísérleti tervnek megfelelően különböző kalcium-klorid koncentrációkat használtam. Ebben a formázási műveletben a részecskéken egy gélszerű, részben térhálósított kalcium-alginát (első bevonó réteg) képződik, amely a héj belső falának alapja lesz. A maganyagban a szabad kalciumionok

mennyisége korlátozott, és a környező folyadékban lévő nátrium-alginát felesleg elhasználja azokat. Ennek a lépésnek a végén részlegesen vagy nem térhálósodott nátrium-alginát molekulák lesznek jelen a külső rétegben is. A végső kalcium-alginát hidrogél réteg kialakításakor az előzőekben részben bevont magrészcskéket kalcium-klorid oldatban szilárdítjuk tovább, ahol a még el nem reagált nátrium-alginát a felületen, valamint a részben térhálósodott rész reakcióba lép a szabad kalciumionokkal ismét nagy térhálósűrűség kialakulásával.

A kalcium-alginát bevonat hőkezelése (végső szemcseformálási művelet) során jelentős vízvesztés és szerkezeti átalakulás megy végbe a gélszerű állapotból az üveges állapot irányába. A jelentős zsugorodás miatt a kapszulák átmérője a kezdeti érték felére csökkent. Mivel maga a kapszulázott paraffin nem zsugorodik (folyadék fázisban van a hőkezelés hőmérsékletén, így nem összenyomható), a térfogatcsökkenés elsősorban a kapszula falában megy végbe, ami a héjvastagság jelentős csökkenéséhez vezet. A belső, eredetileg mátrix szerkezetű mag víztartalma a héj anyagán keresztül párolog el, némi késleltetéssel a héjanyag vízvesztéséhez képest. Ennek magyarázata, hogy a kontakt hőkezelés során a részecskének a hőenergiát kell átvenniük a környezetüktől, és hőmérsékleti gradiens alakul ki a részecskék felülete és belseje között. Megemlítendő, hogy a részecske felmelegedése nem lineáris, elsősorban a fázisátalakulások miatt. Feltételezhető, hogy először a héj szilárdul meg, fokozatosan elérve a végső méretet, miközben a mátrix hidrogél szerkezet átalakul szivacsos formává. **A 4.15. ábrán** látható a szivacsos szerkezetű belső mag. A d-vel jelölt rész maga a héj, amellyen belül megfigyelhető I. és II. részlet, ami a héj kialakítási lépéseinek lenyomata. Az I. jelű rész a paraffin szomszédságában elhelyezkedő első héjréteg, a második réteget II. jelöli. Az elillanó víz térfogata egy részének hiányaként alakul ki a kapszulák belsejében található üreg, ami a **4.13b. ábrán** látható. Ez előnyös a PCM kapszulák használata során, mert kevesebb stressz lép fel, az alkalmazott PCM fázisátalakulásának térfogatváltozása során, és úgy funkcionál, mint egy beépített tágulási tartály.



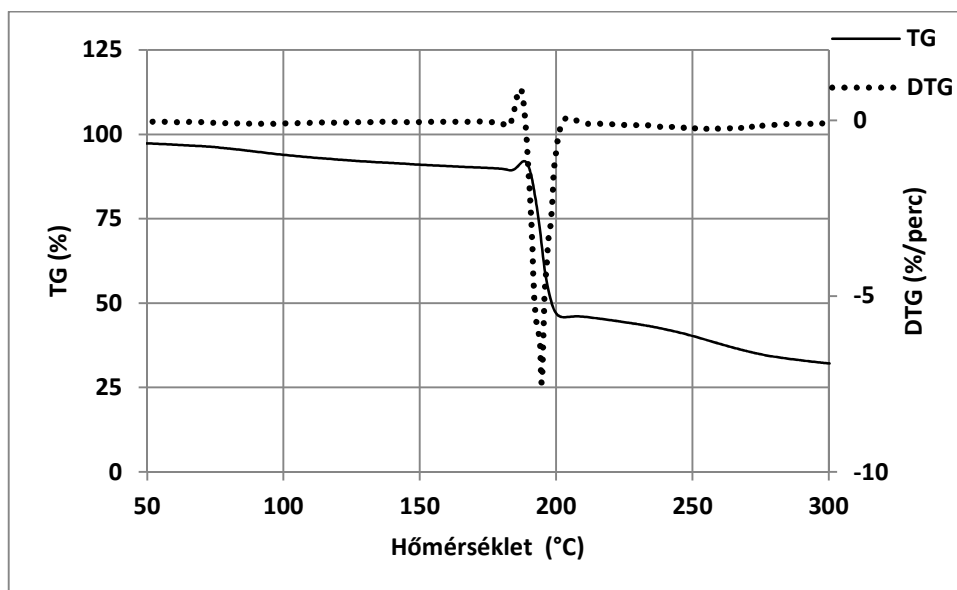
4.15. ábra

Pásztázó elektronmikroszkópos felvétel a hőtároló kapszula héjáról keresztmetszeti struktúrában

4.2.5 Kalcium-alginát-paraffin hőtároló mikrokapszulák termikus viselkedése

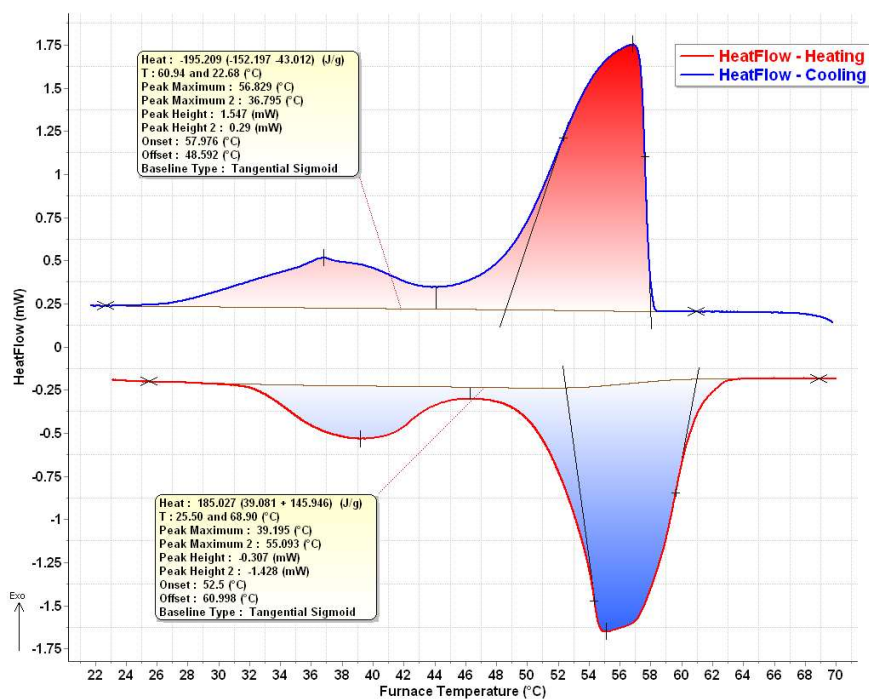
A kapszulák termikus viselkedését és stabilitását termogravimetriás analízissel és ismételt hőciklusokkal követtem nyomon. A TGA méréseket 30 és 500 °C közötti hőmérséklettartományban végeztem, hogy megvizsgáljam az alacsony, közepes és magas paraffintartalmú kapszulák termikus lebomlásának veszélyét. Nem találtam detektálható különbséget a különböző paraffintartalmak viselkedése között. A **4.16. ábra** a 4. kísérletben kapott kapszulák példáján keresztül mutatja azok hőstabilitását viszonylag alacsony paraffin tartalommal, azaz nagy alginát tömegarányval. A termogravimetriás görbe 12%-os tömegvesztést mutat 30 és 184 °C közötti hőmérsékleti intervallumban, ami azt jelzi, hogy a hőkezelés után az üveges alginát falában és/vagy magjában maradt valamilyen formában víz. Intenzív tömegcsökkenés 185-208 °C közötti tartományban

ment végbe, ami az alginát termikus lebomlásához [61] és a paraffin elpárolgásához és elégéséhez [62] köthető.



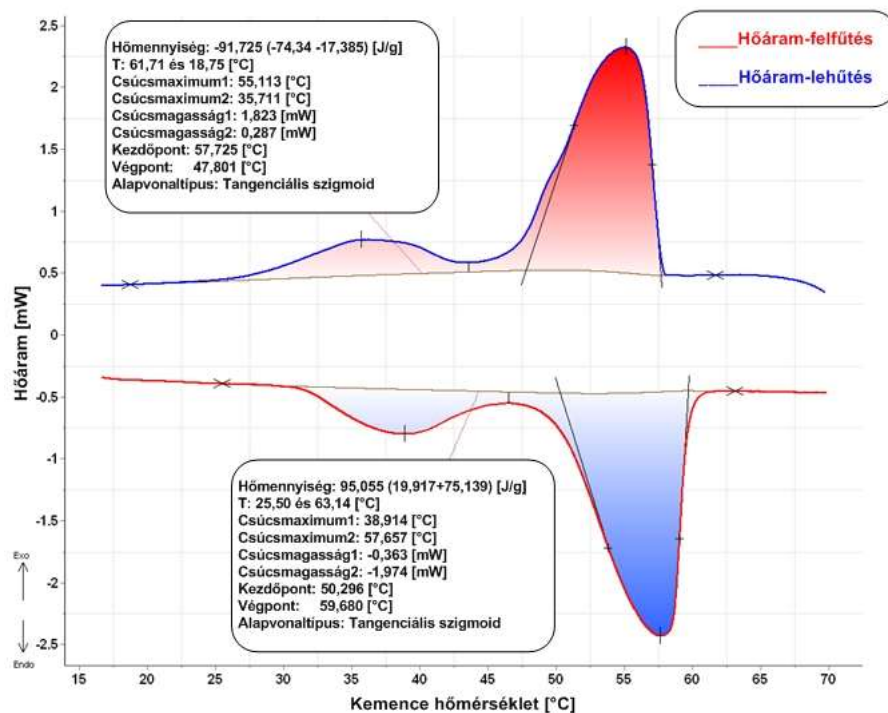
4.16. ábra
Kalcium-alginát-paraffin termogramja

A mikrokapszulázásra felhasznált paraffin (4.17. ábra) és a kalcium-alginát-paraffin kapszulák (4.18. ábra) látens hőtároló képességét microDSC-vel elemeztem.



4.17. ábra
Paraffin PCM termogramja

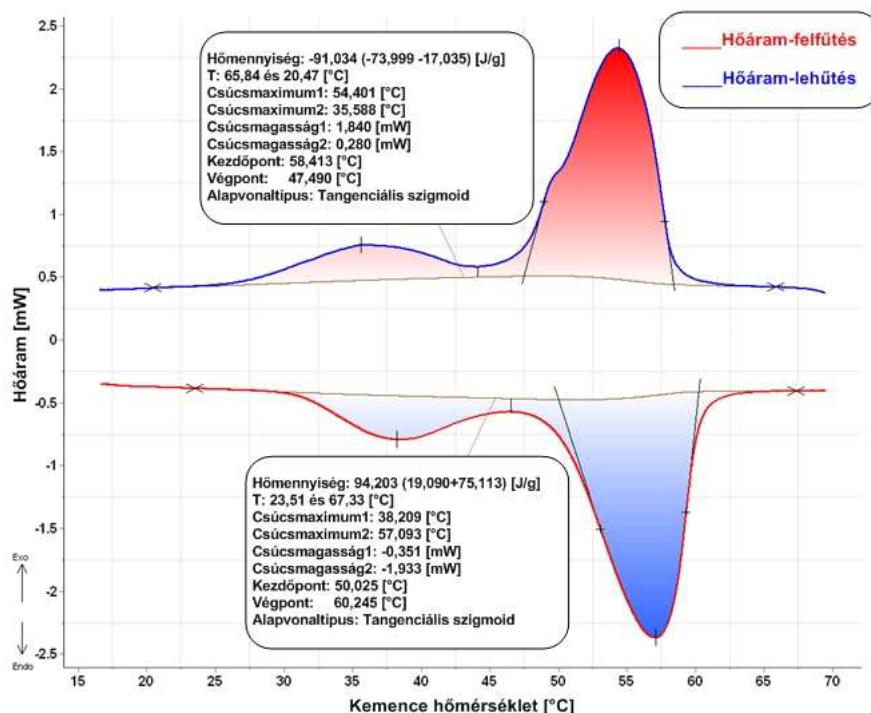
Az olvadás és fagyás látens hője egyenként 185,0 J/g, illetve 195,2 J/g a tiszta paraffin esetében kapszulázás nélkül. Az elsődleges (magasabb) csúcs a szilárd-folyadék fázis átmenetnek felel meg, míg az alacsonyabb hőmérsékleten lévő szekunder csúcs a szilárd-szilárd fázisátmenetet mutatja [63]. Az 5. kísérletben leírtak szerint gyártott, legmagasabb paraffintartalmú (48 m/m %), mikrokapszulák hőtároló képessége hasonlóan magas volt 95,0 J/g, illetve 91,7 J/g az olvadási és fagyási periódusban (4.18. ábra), összhangban a paraffintartalmuk által várható értékekkel.



4.18. ábra
Paraffin tartalmú mikrokapszula termogramja

A hőtechnikai alkalmazásra tervezett mikrokapszulázott PCM-eknek ki kell bírniuk az ismétlődő fűtési és hűtési ciklusokat anélkül, hogy a minőségük leromlana. Ezért a kimért minták termikus ciklusát 85 °C-ra történő felmelegítéssel és időszakos 35 °C-ra történő lehűtéssel végeztem. 1000 ciklus után nem figyeltem meg paraffinszivárgást a kapszulákból. A kapszulák paraffintartalmát a ciklikus hőterhelés után is megmértem a fentebb leírt protokoll szerint, és nem tapasztaltam jelentős paraffinveszteséget. Kiválasztva példaként a legmagasabb paraffin tartalommal bíró kapszulát, amelyet az 5. kísérletből nyertem, a paraffin tartalom 1000 fűtési-hűtési ciklus után csak 0,1 m/m %-kal csökkent, ami elhanyagolható. A legtöbb paraffint tartalmazó kapszulák 1000

gyorsított öregítési ciklus után készült DSC analízisének eredménye a **4.19. ábrán** látható. A kapszulák látens hőtárolóképesége elhanyagolható csökkenést mutatott 94,2 J/g és 91,0 J/g olvadási, illetve fagyási entalpiaváltozást eredményezve.



4.19. ábra

A paraffintartalmú mikrokapszula öregedésvizsgálatát követően készített termogram

A DSC termogramokon a pirossal, illetve kék színnel sátozott részek felnek meg a görbe alatti területnek, ami a minta által felvett, vagy leadott hőmennyiséggel egyenlő. Ezek az ábrák a hőáramgörbe lefele, illetve felfelé menő szakaszának az inflexiós pontjába húzott érintő is megfigyelhető, ami első látszatra úgy tűnhet mintha ezek között állapítottam volna meg a hőmennyiség értékét, azonban ezeket az érintő egyenesek onset és offset értékek meghatározásához kellett beszerkesztenem a DSC ábrákra, a teljes területek integrálása az x-szel jelölt pontok között történt.

4.2.6 Kalcium-alginát-paraffin látens hőtároló részecskék eredményeinek összefoglalása, értékelése

Új előállítási eljárást dolgoztam ki látens hőtárolásra szolgáló, kalcium-alginát héjú mikrokapszulák előállítására, amelyek paraffin fázisváltó anyagot tartalmaznak. Az új

eljárás három fő lépésből állt: (1) magrészcscék előállítása olvasztott paraffin vizes nátrium-alginát-oldatban készült emulziójának ionos térhálósító kalcium-klorid oldatba csepegtetésével, (2) a magrészcscék kalcium-alginát héjba kapszulázása, ismételt ionos gélesedési/térhálósítási lépésekkel, a nátrium-alginát és kalcium-klorid oldatok közötti kölcsönhatások felhasználásával, és (3) a kapszulahéj megszilárdítása kontakt hőkezeléssel. A bemutatásra került, újdonságtartalommal bíró módszer jelenleg is szabadalmi védettséget élvez [64].

Megállapítottam, hogy a három legfontosabb, górcső alá helyezett műveleti paraméter, nevezetesen a nátrium-alginát és a kalcium-klorid koncentrációja a folyamat egyes szakaszaiban, valamint a magszemcsék és azok környezetét képző nátrium-alginát oldat érintkeztetési ideje szignifikáns hatással van a PCM tartalomra és a méretre. Ezeket a hatásokat a feladat megoldásához illeszkedő modell programmal, kísérleti tervezéssel meghatározva, a kísérleti adatokat statisztikai elemzéssel és többváltozós regresszióval értékelve vizsgáltam.

Bebizonyítottam, hogy a kapszulák átlagos mérete a nátrium-alginát és kalcium-klorid koncentrációjának, valamint az érintkeztetési időnek a növekedésével nőtt, mert mindhárom tényező hozzájárul a magrészcscéket körülvevő térhálós kalcium-alginát tömegének növekedéséhez. A kapszulák paraffintartalmára négyzetes korrelációt kaptam az előzőekben említett három műveleti paraméter függvényében. A kapszulákban lévő paraffin relatív tömegaránya meredeken csökkent a nátrium-alginát koncentrációjának növekedésével bizonyos tartományban (4,0-8,0 m/m %), valamint az érintkeztetési idő növekedésével 2,0 és 8,0 perc között. A kalcium-klorid koncentrációtól való függése a paraffin tartalomra lineáris és gyengébb hatást gyakorolt a másik két változóhoz képest. A relatív paraffin tartalom és az átlagos kapszulaméret között összefüggést találtam, ami a kalcium-alginát héj tömegének növekedésével, így a kapszula átmérőjének és falvastagságának növekedésével magyarázható.

A kapszulák morfológiai vizsgálatai majdnem szabályos gömb alakú részecskéket mutatnak mag-héj szerkezettel és többnyire sima külső felülettel. A kapszulák magja a kapszulázott paraffinból, valamint a maganyag formázásából visszamaradt kalcium-alginát töredékekből és egy üregből állt, amelyek a kapszulák hőkezelése során keletkeztek a kapszula falának zsugorodása, illetve a vízvesztés és az üveges állapotba történő szerkezeti átalakulás következményeként.

A végső kontakt hőkezelésnek köszönhetően termikusan és mechanikailag stabil kapszulafal alakult ki, amit a termogravimetriás analízis és az ismételt hőciklus teszt igazolt. A differenciális pásztázó kalorimetriás vizsgálatok azt mutatták, hogy a legmagasabb paraffintartalmú kapszulák hőtároló képessége a szakirodalomban leírt hasonló részecskékhez képest magas. A kapszulák termikus tulajdonságainak állandóságát 1000 fűtési-hűtési ciklus után igazoltam.

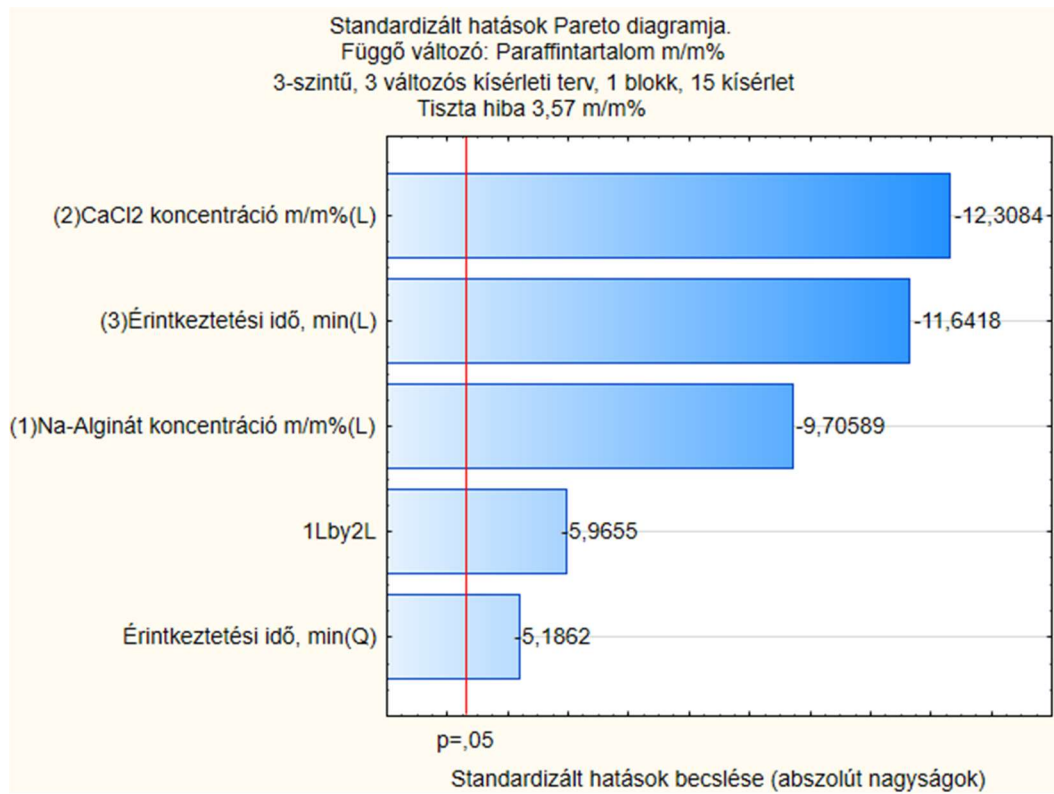
Az ismertetett formázási eljárás eredményeként jó minőségű, a valós körülmények között is felhasználható, látens hőtárolásra alkalmas mikrokapszulák kerültek kifejlesztésre, azonban a paraffin PCM csak részben tekinthető természetes anyagnak. A paraffin előállítható természetes anyagokból speciális eljárásokkal, vagy nagy mennyiségben megtalálható a különböző kőolajlelőhelyek mélyén, melyek nem tekinthetők megújuló forrásnak. Felmerült az igény arra, hogy teljesen természetes, megújuló forrásból származó fázisváltó anyag kerüljön kapszulázásra, ami az első fejezetben kidolgozott eljárásra adaptálható. A kapszulákba csomagolt paraffin mennyisége és az ezáltal elért hőenergia-tároló képesség a piaci forgalomban lévő hasonló, de nem bio eredetű, kevésbé környezetbarát gyártástechnológiával készült termékekhez képest hasonló.

4.3 Nagy viszkozitású nátrium-alginátból készült mikrokapszulák paraffin tartalmának optimalizálása

Tekintve, hogy a kidolgozásra került eljárás eredményeként kapott mikrokapszulák mérete nem változott szignifikánsan a vizsgált folyamatparaméterek változásával, ezért a paraffin tartalom változását a legfontosabb folyamatváltozók függvényében elemeztük. A megelőző vizsgálatokból levont következtetések alapján a legfontosabb szerepet játszó paramétereknek rendre a nátrium-alginát koncentráció (m/m %), a kalcium-klorid koncentráció (m/m %) és az érintkeztetési idő (perc) bizonyultak.

A Pareto-diagram (4.20. ábra) tanúsága szerint a paraffin tartalomra leginkább a kalcium-klorid koncentráció és az érintkeztetési idő (L lineáris hatások) bírt befolyással. A nátrium-alginát koncentrációja szintén kulcsparaméter volt a PCM tartalom tekintetében (lineáris hatás). Az érintkeztetési idő hatását a másodfokú (Q) tag is fokozta. Az egyes paraméterek értékének növelése a kapszulahéj tömegének növelésével csökkentette a mikrokapszulák paraffintartalmát. Mindegyik változó statisztikailag

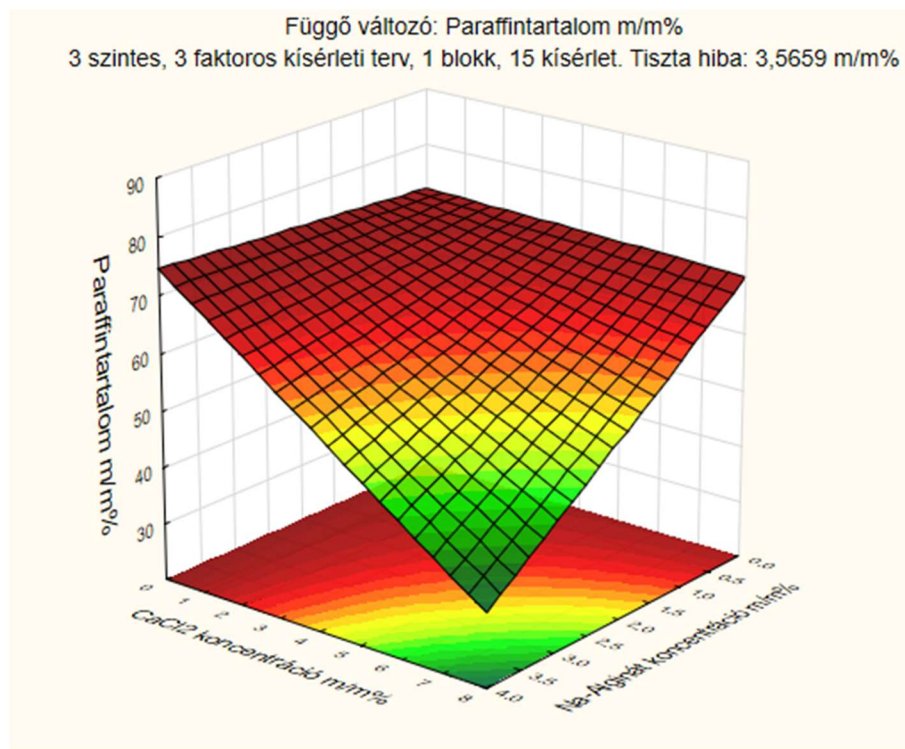
szignifikáns hatást gyakorolt a mikrokapszulák paraffin koncentrációjára, jóval a minimális $p=0,05$ érték feletti szignifikancia szinttel.



4.20. ábra

Nagy viszkozitású nátrium-alginátból készített mikrokapszulák legfontosabb műveleti paramétereinek a hatása a paraffin tartalomra

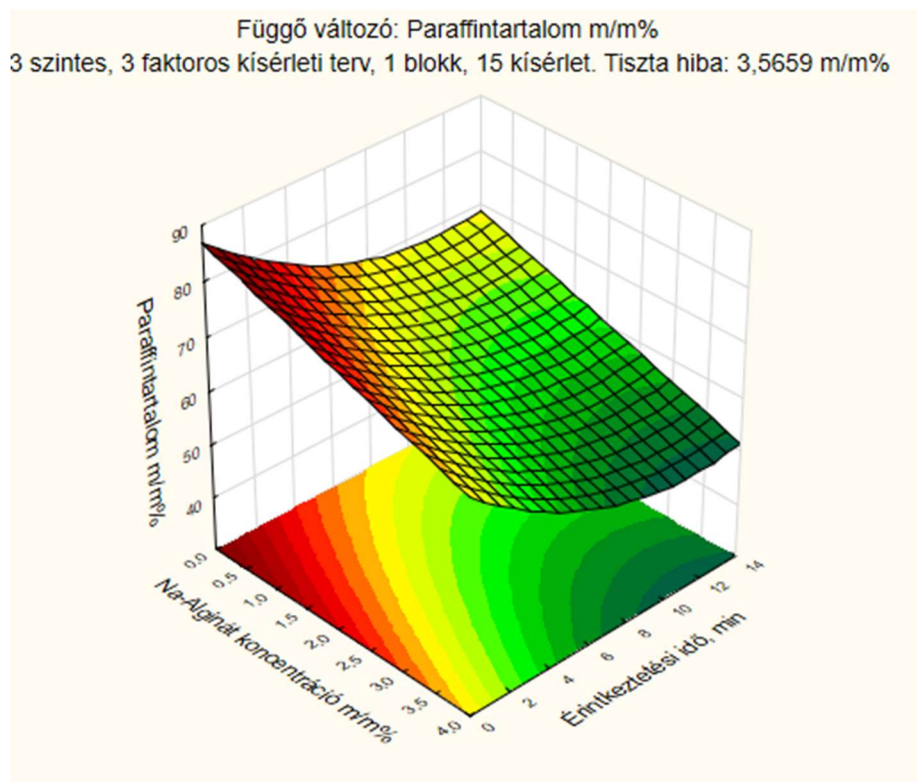
A 3-D diagramok világosan értelmezhetően mutatják be két változó PCM tartalomra gyakorolt hatását. Akár a kalcium-klorid koncentrációt, akár a nátrium-alginát koncentrációját a közepes értékre csökkentve a paraffin tartalom jelentősen megnő (4.21 ábra), vagyis a kapszulahéj tömege csökken, de ez a tendencia jelentősen lelassul, ha bármelyik koncentráció túlzottan alacsony értékre csökken, ami megakadályozza a megfelelő mennyiségű falanyag kialakulását. Ha a kalcium-klorid koncentrációja vagy a nátrium-alginát koncentrációja közül valamelyik maximális értékű, a paraffin tartalom a másik növekvő koncentrációval együtt növekszik a növekvő bevonattömeg miatt.



4.21. ábra

A kalcium-klorid koncentráció (m/m %) és a nátrium-alginát koncentráció (m/m %) függvényében kialakuló paraffin tartalom (m/m %) a mikrokapszulákban

Abban az esetben, ha az egyik beállított koncentráció mindvégig minimális értékű (elégtelen), a másik komponens koncentrációja kismértékben befolyásolja a végső paraffintartalmat, mivel a bevonási folyamat egy bizonyos határig elhúzódhat, ami mechanikailag instabil kapszulaképződést eredményez. Állandó kalcium-klorid (4.22. ábra) vagy nátrium-alginát (4.23. ábra) koncentrációnál (közepes értékek) növelve az érintkeztetési időt és a kalcium-klorid vagy a nátrium-alginát koncentrációt, a termék paraffintartalma gyorsan csökken, majd a csökkenése lelassul, ugyanakkor a kapszulabevonat tömege ugyanezt a tendenciát követve növekszik. Az érintkeztetési időtől való függés nem lineáris, másodfokú tag szerint módosul. Az érintkeztetési idő hatását a komponensek koncentrációinak rögzítésével mutatom be (4.22. és 4.23. ábra).



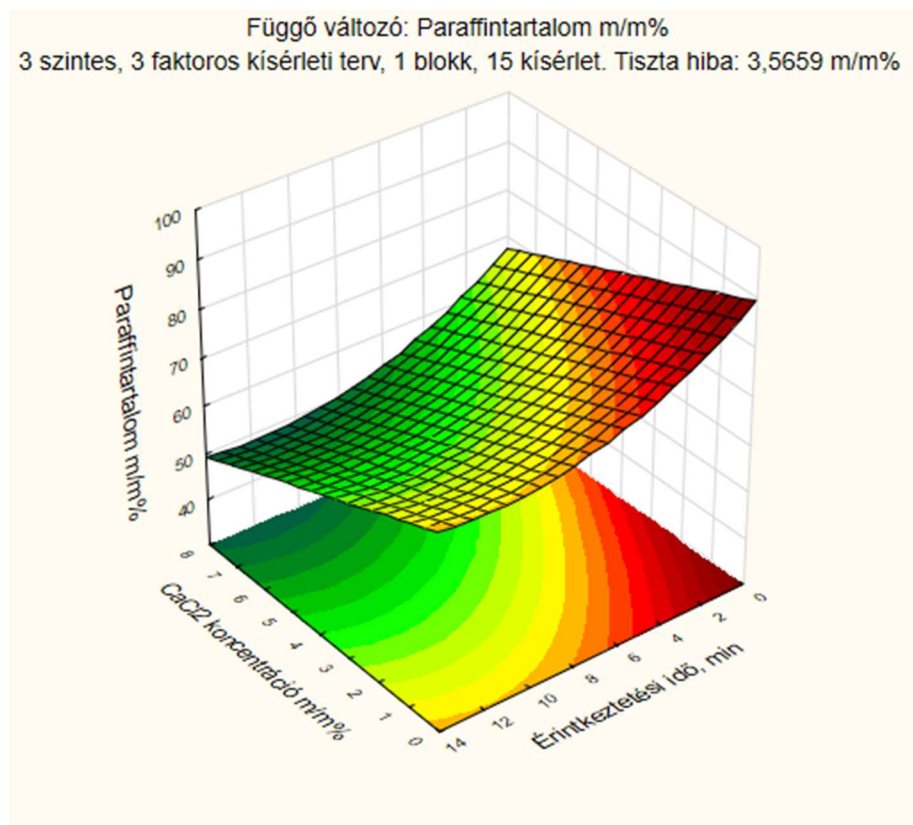
4.22. ábra

Középtéren rögzített kalcium-klorid koncentráció (4 m/m%) melletti paraffin tartalom (m/m %) a nátrium-alginát koncentráció (m/m %), valamint az érintkeztetési idő (perc) függvényében

A változók paraffin tartalomra gyakorolt hatása a következő egyenlettel fejezhető ki, amelyet többváltozós másodfokú regresszióval kaptunk:

$$Y_{\text{paraffin}} = 0,6867 \cdot X_{\text{nátrium_alginát}} - 0,2358 \cdot X_{\text{kalcium_klorid}} - 3,2665 \cdot t + 0,1408 \cdot t^2 - 1,2517 \cdot X_{\text{nátrium_alginát}} \cdot X_{\text{kalcium_klorid}} + 87,8616$$

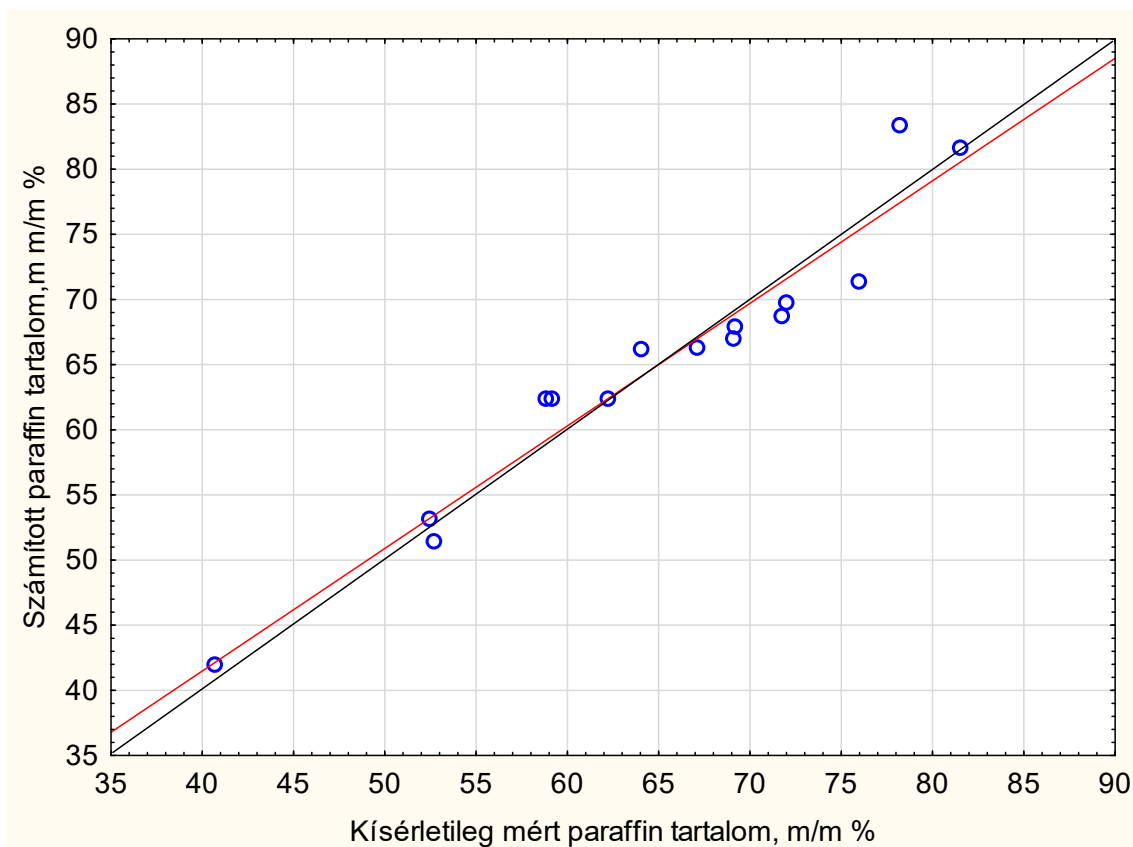
ahol Y_{paraffin} a kapszulák paraffintartalma (m/m %), $X_{\text{nátrium_alginát}}$ a nátrium-alginát koncentrációja (m/m %), $X_{\text{kalcium_klorid}}$ a kalcium-klorid koncentrációja (m/m %) , t pedig az érintkeztetési idő (perc).



4.23. ábra

Középtéren rögzített nátrium-alginát koncentráció (2 m/m%) mellett a paraffin tartalom (m/m %) a kalcium-klorid koncentráció (m/m %) valamint az érintkeztetési idő (perc) függvényében

A mért paraffintartalmakat összehasonlítottuk a regressziós egyenlettel (4.24. ábra) számítottakkal, amelyek minden eredménnyel jó egyezést mutattak, az átlagos hiba 2,58 % volt.



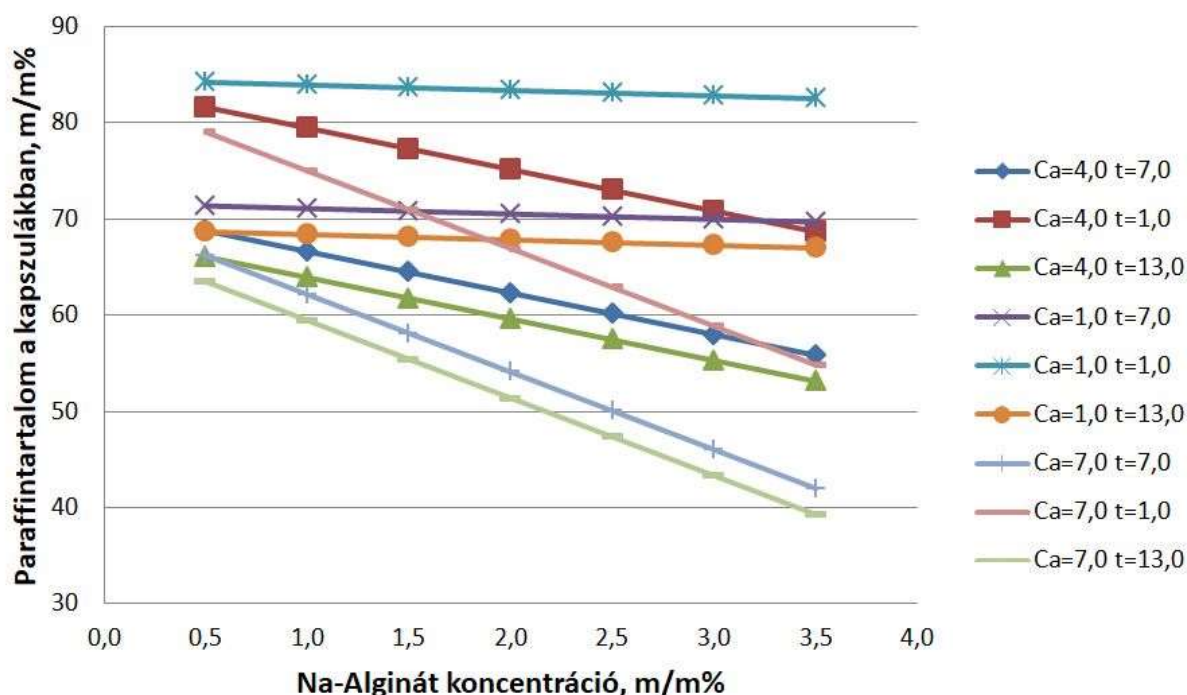
4.24. ábra

A kísérletileg mért és a számított paraffin tartalom (m/m %) összehasonlítása; fekete vonal: 1:1 megfelelés egyenes, piros vonal: illesztett egyenes, meredeksége:, meredekség: 0,953, $R^2= 0,941$

4.3.1 A nátrium-alginát koncentráció hatása a paraffin tartalomra

A növekvő nátrium-alginát koncentráció lineárisan csökkenti a paraffin tartalmat a kalcium-klorid koncentráció és az érintkeztetési idő tetszőleges kombinációjával a kapszulabevonat tömegének növekedése miatt (4.25. ábra). A maximális paraffin tartalom (85 %) minimális érintkeztetési idővel, kalcium-klorid és nátrium-alginát koncentrációval érhető el. Ilyen körülmények között azonban előfordulhat, hogy a kapszula fala mechanikailag nem kellően stabil. Ha a kalcium-klorid koncentráció a legalacsonyabb, akkor a nátrium-alginát koncentráció csak kismértékben befolyásolja a paraffintartalmat, mivel az alginát térhálósodásához szükséges elegendő mennyiségű kalcium-ion nélkül a bevonat tömege nem növelhető. Állandó érintkeztetési idő mellett a kalcium-klorid koncentráció növelésével a nátrium-alginát koncentrációtól való függés

meredeksége is nő. Minél magasabb a kalcium-ion koncentráció, annál nagyobb a hatékonyság a bevonat tömegének növelésében és a bezárt paraffin arányának csökkentésében. Maximális kalcium-klorid koncentráció mellett a legmagasabb paraffin tartalom akár 40 m/m %-ra is csökkenhet, míg a legalacsonyabb nátrium-alginát koncentrációnál nem haladja meg a 70 m/m %-ot. Alacsony vagy közepes értékű kalcium-klorid koncentrációt és közepes érintkeztetési időt alkalmazva mechanikusan stabil, megemelt (magasabb, mint 70 m/m %) paraffin tartalmú mikrokapszulák állíthatók elő alacsony vagy közepes nátrium-alginát koncentráció esetén.



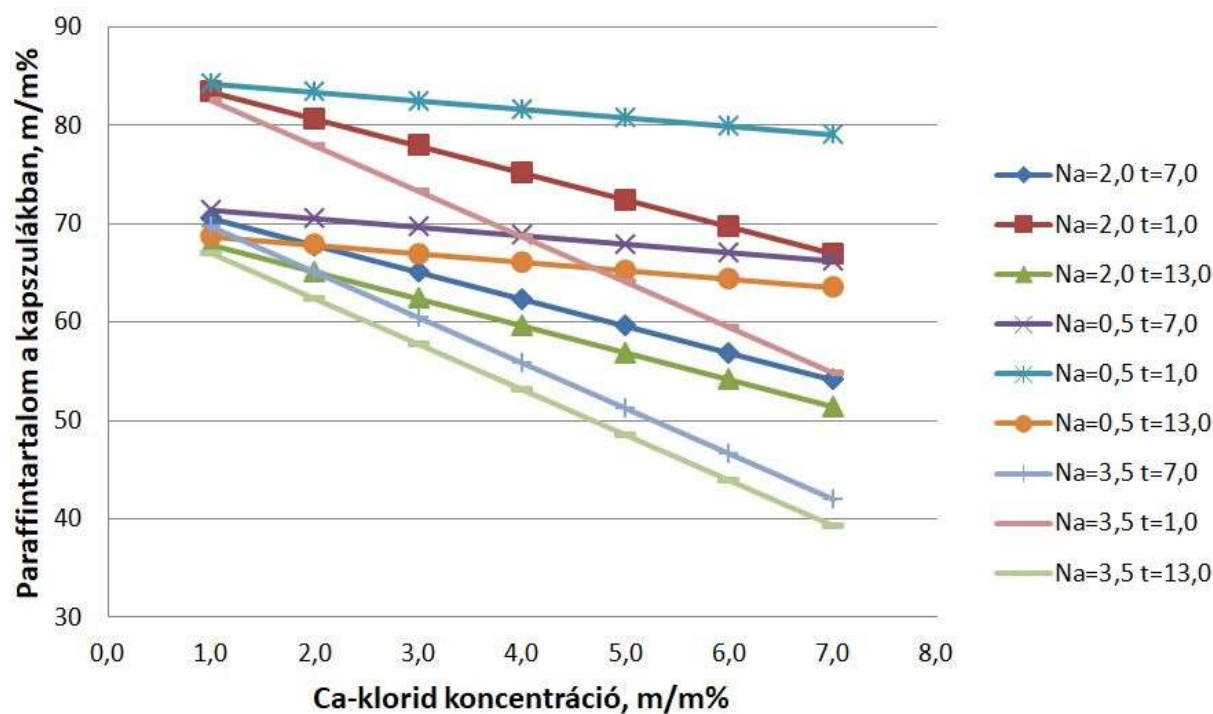
4.25. ábra

A nátrium-alginát koncentrációjának (m/m %) a paraffin tartalomra (m/m %) gyakorolt hatása különböző kalciumion koncentráció (m/m %) és érintkeztetési idő (perc) adatpárosok megválasztása mellett

4.3.2 A kalcium-klorid koncentráció hatása a paraffin tartalomra

Rögzített nátrium-alginát koncentráció és érintkeztetési idő mellett a kapszulák paraffintartalma lineárisan csökken a kalcium-klorid koncentráció növekedésével (4.26. ábra). Ez a hatás jobban kirajzolódik a magasabb nátrium-alginát koncentráció és/vagy magasabb érintkeztetési idő mellett abban az esetben, ha egyik sem a legalacsonyabb

értéket veszi fel. A változás legnagyobb meredeksége a maximális állandó értékekkel valószínűleg meg. A minimális érintkeztetési idő (1 perc) a legmagasabb paraffintartalmat eredményezi, függetlenül a nátrium-alginát koncentrációtól. Ez utóbbi paraméter csak a leírógörbe meredekségét befolyásolta, vagyis a legnagyobb meredekséget a maximális nátrium-alginát koncentrációval lehet elérni. A legalacsonyabb nátrium-alginát- és kalcium-klorid koncentrációkkal elért legmagasabb paraffin tartalom, valamint a legrövidebb érintkeztetési idő a mechanikailag és termikusan instabil kapszulák kialakulásához vezet. A paraméterek fix közepes értékeinél $X_{\text{Na-Alg}}=2,0$, $t=7,0$ perc vagy kis nátrium-alginát-koncentráció és nagy érintkeztetési idő $X_{\text{Na-Alg}}=0,5$, $t=13,0$ perc alkalmazásával az $X_{\text{CaCl}_2}=2,0-3-0$ m/m % kalcium-klorid koncentráció tartományban, a paraffin tartalom megfelelően magasnak adódott (65-68 m/m %) erős kapszulafal mellett.



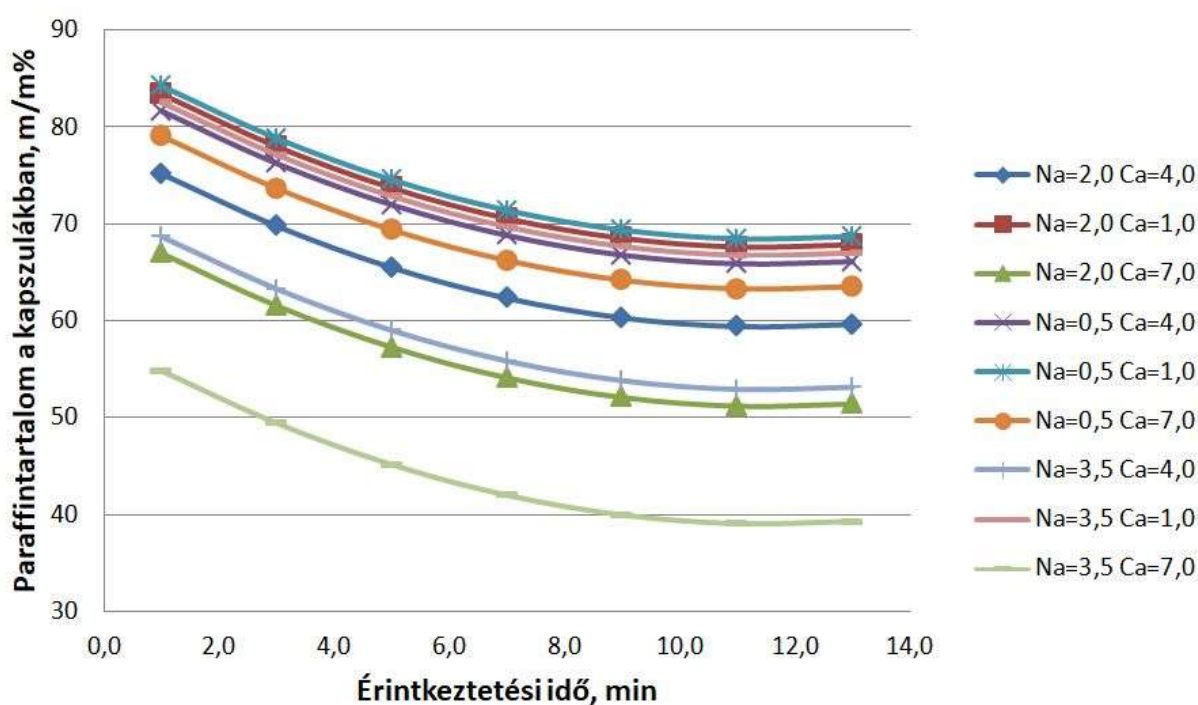
4.26. ábra

A kalcium-klorid koncentráció (m/m %) paraffin tartalomra (m/m %) gyakorolt hatása különböző nátrium-alginát koncentráció (m/m %) és érintkeztetési idő (perc) adatpárosok megválasztása mellett

4.3.3 Az érintkeztetési idő hatása a paraffin tartalomra

A paraffin tartalom nem függött lineárisan az érintkeztetési időtől (4.27. ábra). Az első 7 percben a változás nagyobb ütemű volt, ami a hosszabb érintkeztetési idővel

csökkent. A magas paraffin tartalom megfelel az előzőekben bemutatott feltételeknek, emellett a minimális nátrium-alginát- és közepes kalcium-klorid koncentráció alkalmazása is előnyös. 65 % feletti paraffin tartalom a következő paraméterekkel érhető el: $X_{\text{Na-Alg}}=0,5 \text{ m/m } \%$, $X_{\text{CaCl}_2}=7,0 \text{ m/m } \%$ és $X_{\text{Na-Alg}}=2,0 \text{ m/m } \%$, $X_{\text{CaCl}_2}=4,0 \text{ m/m } \%$, 3-5 perc érintkeztetési időt választva. Ezen érték felett a kapszulák paraffintartalmára nincs lényeges hatás. A minimális érintkeztetési idő növeli a kapszulázható paraffin mennyiségét, ezzel egyidejűleg a kis bevonattömeg mechanikailag és termikusan instabil részecskék keletkezéséhez vezet. A megfelelő nátrium-alginát koncentráció közepes szintje (2,0 m/m %) és a közepes vagy magas kalcium-klorid koncentráció 4,0-7,0 m/m % ellensúlyozhatja ezt a hatást.



4.27. ábra

Érintkeztetési idő (perc) paraffin tartalomra (m/m %) gyakorolt hatása különböző nátrium-alginát koncentráció (m/m %) és kalcium-klorid koncentráció (m/m %) adatközpontok megválasztása mellett

4.3.4 A nátrium-alginát minőségének hatása

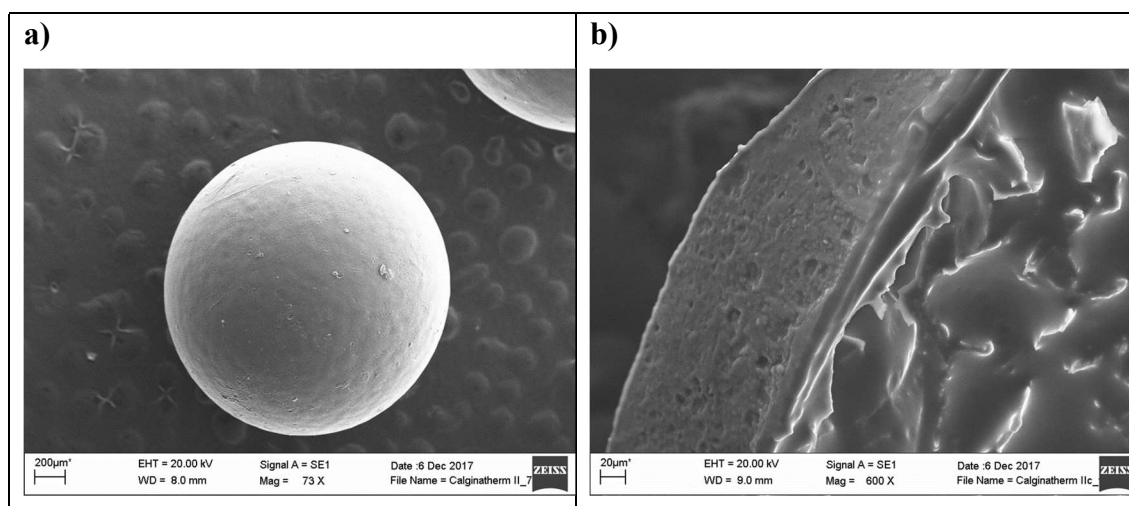
A disszertáció első felében bemutatott kalcium-alginát mikrokapszulák előállítás körülményeit a PCM tartalom maximalizálása céljából optimalizáltam nagy viszkozitású nátrium-alginát felhasználásával. Nagy viszkozitású kapszulázóanyagot használva azt

találtam, hogy a maximális paraffin tartalom jelentősen, 48 m/m % - ról 81,5 m/m %- ra növelhető biztonságosan. Ez azt mutatja, hogy a nátrium-alginát minősége, különösen viszkozitása döntő fontosságú. Ennek az az oka, hogy a befogó anyag viszkozitásának megsokszorozásakor lényegesen kisebb mennyiség is elegendő az oldatában lévő paraffin emulgeálásához. A legfontosabb műveleti változók hatása hasonló volt a két vizsgálatban. A nátrium-alginát- és kalcium-klorid koncentráció, valamint az érintkezési idő növelése mindkét vizsgálatban csökkentette a paraffintartalmat.

4.4 Kókuszolaj PCM-et tartalmazó kalcium-alginát mikrokapszulák

A magas PCM tartalmat és megfelelő mechanikai és termikus stabilitást ígérő paraméterek felhasználásával végzett folyamat optimalizálást követően öt, párhuzamos léptéknövelt kísérletben kókuszolajat építettem be a mikrokapszulákba. A PCM extrakcióval és gravimetriával mért kókuszolaj tartalom hasonlóan bizonyult a paraffin PCM-mel optimalizált értékekhez, számszerűen $81,1 \pm 4,6$ m/m %.

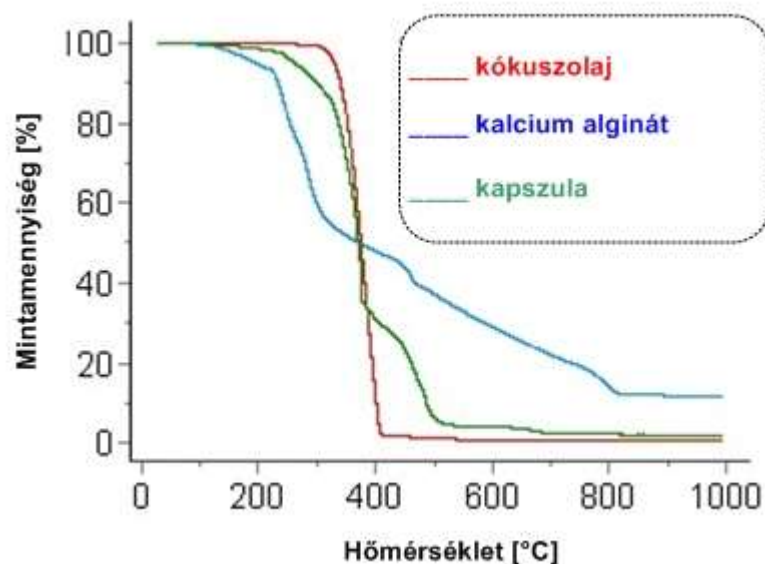
A pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvétel (4.28a. ábra) azt mutatja, hogy gömb alakú, sima felületű mikrorészecskék képződtek. A kis viszkozitású nátrium-algináttal előállított mikrokapszulákhoz képest vékonyabb kapszulafal keletkezett (4.28b. ábra).



4.28. ábra

Pásztázó elektronmikroszkóppal készített kép a kalcium-alginát-kókuszolaj hőtároló mikrokapszula egyöntetű felületéről (a) és keresztmetszeti részletéről (b)

A kapszulák termikus viselkedését és stabilitását termogravimetriás analízissel követtem nyomon. A három alapanyag tömegváltozási (TG) görbéit a hőmérséklet függvényében ábrázoltam (4.29. ábra). A kókuszolaj TG görbéjén két tömegvesztési lépés látható. Az első, legnagyobb tömegvesztés 195 és 426 °C között következett be (tömegvesztés: 98,5 m/m %), amit egy sokkal kisebb tömegvesztési lépés követett 426 és 609 °C között (1,3 m/m%). Az első lépés a kókuszolaj oxidatív elégéséhez tartozik, míg a második lépés, jóval magasabb hőmérsékleten, az olaj tökéletlen égéséből származó széntartalmú maradék oxidációjából származik. A teljes tömegvesztés a mérés végén 99,8% volt.



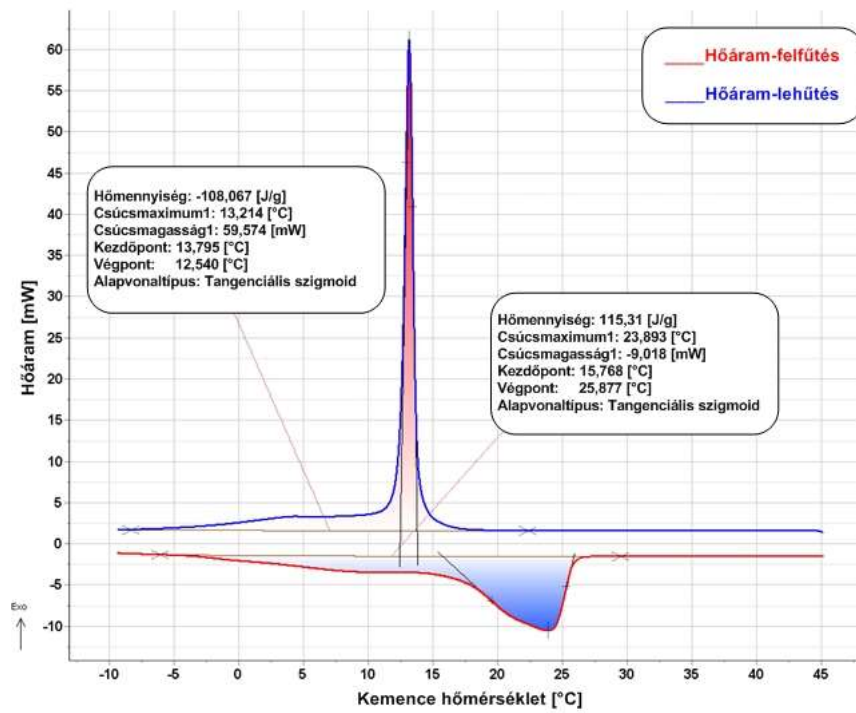
4.29. ábra

A kalcium-alginát-kókuszolaj kapszulának és az alkotóinak termogravimetriás görbéi

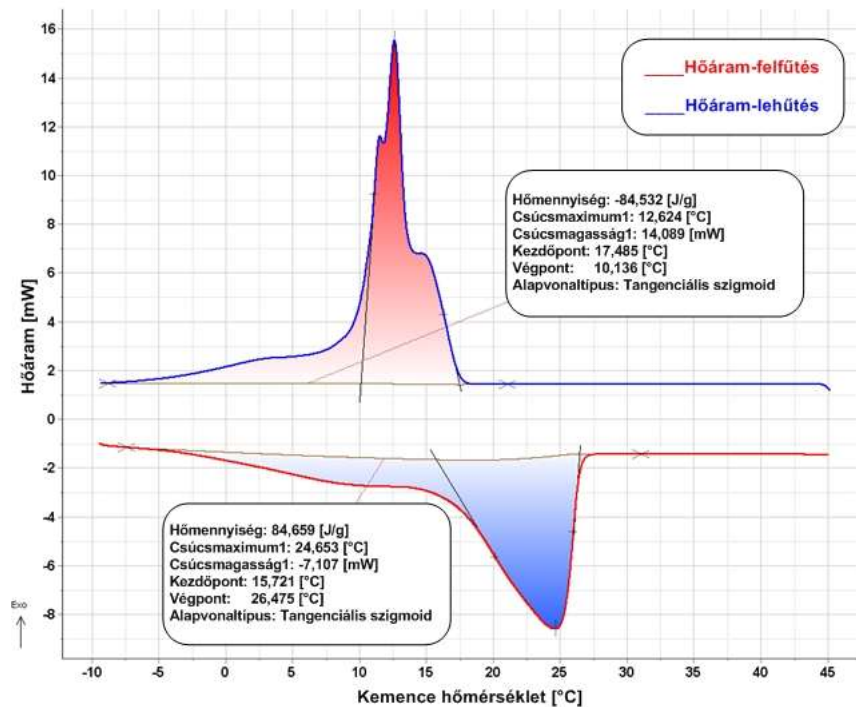
A TG analízishez PCM nélküli kalcium-alginát mikrokapszulákat is készítettem. A kalcium-alginát kapszulák hőbomlása 5 lépésből állt. A mérés kezdetétől 192,5 °C-ig a fizikailag kötött víz (6,2 %) és néhány illékony anyag szabadult fel. Ezen hőmérséklet felett 716 °C-ig az alginát komplex oxidatív bomlása ment végbe. A teljes tömegvesztés e három lépés során 73,7 % volt. A kalcium-alginát szervesanyag-tartalmának elégetése következtében szén-dioxid és nagy reakcióképességű kalcium-oxid keletkezett. Alacsonyabb hőmérsékleten a kalcium-oxid és a szén-dioxid reakcióba lépve kalcium-karbonátot adtak. A képződött kalcium-karbonát 716 és 826 °C között bomlott

le 8,3 %-os tömegcsökkenéssel ismét kalcium-oxidot eredményezve. A mérés során a teljes tömegveszteség 88,1%, a maradék 11,9% a kalcium-oxid mennyiségének felel meg. A kalcium-algináttal bevont kókuszolaj mikrokapszulák vizsgálata érdekében egy kis (500 mikrométeres) lyukat fúrtam a kalcium-alginát héjba, hogy megkönnyítsem az illékony anyagok kijutását a magból. E minta-előkészítési lépés nélkül a mikrokapszulák felrobbantak a melegítés során, ami megerősítette, hogy a héj szivárgásmentes réteget képez a mag körül. A mikrokapszulák TG-görbéje a két komponens két görbéje közé került, mivel mind a kókuszolaj, mind a kalcium-alginát tulajdonságait tartalmazza. 30 és 207 °C között jóval kisebb tömegveszteséget (1,9%) figyeltem meg a tiszta kalcium-algináthoz képest, ami arra utal, hogy a mikrokapszulák sokkal kevesebb vizet és egyéb illékony anyagokat tartalmaztak. A második lépésben (207 és 298 °C, tömegveszteség 9,9%) a kalcium-alginát héj enyhe lebomlása indult meg, míg 298 °C felett egészen 409 °C-ig sokkal nagyobb és gyorsabb tömegveszteség figyelhető meg (59,5 %), ami a kókuszolaj mag elpárologásának és elégésének felel meg. Az algináthéj teljes égése 410 és 544,5 °C között ment végbe, ami 24,4%-os tömegveszteséget eredményezett. 544,5 °C felett egy újabb kis tömegvesztési lépés figyelhető meg, amely a képződött kalcium-karbonát bomlásából adódik, ahogy azt korábban leírtam. Megfigyelhető, hogy a mikrogömböknél a kalcium-karbonát sokkal alacsonyabb hőmérsékleten bomlott le, mint a tiszta kalcium-alginátban. Ennek az az oka, hogy a mikrogömbök szervesanyag-tartalma lényegesen nagyobb hő- és gázkibocsátással (főleg szén-dioxid) égett el, így a képződött reaktív, kalcium-karbonát nanorészecskék lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten bomlottak le. Megállapítható az is, hogy a mérés végén a szervesetlen maradék (kalcium-oxid) mennyisége jóval alacsonyabb volt a mikrogömböknél (2,2 m/m%), mint a tiszta kalcium-alginátnál (11,9 m/m %). A mikrogömbök kalcium tartalma alacsonyabb volt, mivel a kalcium-alginát mellett nagy arányban tartalmaztak PCM-et.

A kókuszolaj-PCM és a kalcium-alginát mikrorészecskék hőtároló képességét differenciális pásztázó kalorimetriával elemeztem. Az olvadási és fagyási entalpia változása 115,3 J/g, illetve 108,1 J/g volt a tiszta kókuszolaj esetében (**4.30. ábra**). A kókuszolajat tartalmazó kalcium-alginát mikrokapszulák megfelelő hőtároló kapacitása 84,7 J/g, illetve 84,5 J/g volt (**4.31. ábra**), amelyek jó egyezést mutattak a kémiai extrakcióval és gravimetriával meghatározott PCM-tartalommal.



4.30. ábra
Kókuszolaj fázisváltó anyag differenciális pásztázó kalorimetriával készült termogramja



4.31. ábra
Kókuszolaj fázisváltó anyag tartalmú kalcium-alginát hőtároló mikrokapszula differenciális pásztázó kalorimetriával készült termogramja

4.4.1 Kalcium-alginát-kókuszolaj látens hőtároló részecskék eredményeinek összefoglalása, értékelése

A paraffin PCM-et tartalmazó kalcium-alginát mikrokapszulák előállítására kifejlesztett eljárást jelentősen javította a nagy viszkozitású nátrium-alginát hordozó alkalmazása. Az eljárás optimalizálását kísérleti tervezés és statisztikai értékelés támogatta. Maximum 81,5 m/m %-os paraffin tartalmat értem el a monodiszperz méreteloszlással jellemezhető kalcium-alginát kapszulákban. Ezek után a mikrokapszulákban paraffin helyett PCM-ként kókuszolajat alkalmazva, sikerült teljesen bio-eredetű, látens hőtároló, gömb alakú mikrokapszulákat előállítani. Az eljárás során sikerült magas (81,1 m/m %) fázisváltó anyag tartalmat elérni. A magas kókuszolaj-tartalom az olvadási (84,7 J/g) és a fagyási (84,5 J/g) látens hőkapacitásokban is megmutatkozott, a tiszta olajra jellemző értékekhez képest, amelyek 115,3 J/g és 108,1 J/g-nak adódtak. A bevezetőben említett bioalapú PCM-ek előnyei mellett meg kell említeni a fő hátrányt, vagyis az alacsonyabb hőtároló képességet. A további vizsgálatok során egy optimális bio-eredetű PCM mikrokapszulázását tűztem ki célul, amely lényegesen nagyobb hőkapacitással rendelkezik, így a környezetbarát PCM kapszulák hőtárolása tovább javítható. Tekintettel arra, hogy az eredetileg paraffinra optimalizált előállítási eljárás jelentősen eltérő kémiai karakterű kókuszolajat tartalmazó mikrokapszulák előállítását is lehetővé tette, valószínűleg ez a látens hőtároló mikroszemcsés rendszer más, lényegesen nagyobb hőkapacitású bio-PCM-ek mikrokapszulázására is alkalmazható, mint például a telített zsírsavak, amelyek a kókuszolaj fő összetevői.

4.5 Kalcium-alginát-kókuszolaj mikrokapszulák léptéknövelt előállítása

A laboratóriumi alapkutatási fázisban felmerült az igény arra, hogy a kísérletek alkalmával a termelékenység javuljon, valamint a folyamatok gyorsabban és korszerűbben legyenek elvégezhetőek. Az előzőekben bemutatásra került kísérleti leírát alapján legyártott környezetbarát látens hőtároló mikrokapszulák hőtechnikai elemzéséből nyert eredmények, valamint az eljárás újdonságtartalma alátámasztotta, hogy érdemes további energiát befektetni a gyártástechnológia léptéknövelésébe. Az alapkutatás során létrejött eredményekből született, szabadalmi oltalmat nyert

technológia és publikálásra került tudományos közlemények, valamint az ipari partnerek érdeklődése a téma iránt, megerősítette a feladat létjogosultságát.

A fejlesztés az első munkafolyamat léptéknövelésével kezdődött, amelynek során a mikrokapszulák magja kerül kialakításra. Ezen belül a kókuszolaj-nátrium-alginát olaj-vízben típusú emulzió gélesítő oldatba csepegtetési eljárásának továbbfejlesztésével kialakítottam egy laboratóriumi méretű csepegtető berendezést. A csepegtető gép nemcsak nagyobb gyártási kapacitást tett lehetővé, hanem az általa előállított részecskék szemcseméret eloszlása és morfológiai tulajdonságai is javultak az eredeti pipettás módszerrel történő szemcseformáláshoz képest. Az első próbálkozások során a pipetta hegyek számának növelésével megvalósított kísérleti berendezésekkel próbálkoztam (4.32. ábra), ezen kísérletek tapasztalataiból építkezve megépítettem egy kísérleti csepegtető blokkot ami a 4.33. ábrán látható.



4.32. ábra

Kísérleti csepegtetőgép



4.33. ábra

Kísérleti csepegtetőblokk

A magformálási lépés üzemeltetése során végzett kísérletek tapasztalataként elmondható, hogy a csepegtetőfejek számának növelésével a nátrium-alginát PCM emulzió tömegáramát közel lineárisan sikerült növelni. Ugyanakkor a tömegáram növelése következtében a kalcium-klorid oldatba érkező gélesítendő emulziócseppek egyre többször ütköztek a már részben, illetve egészében gélesedett részecskéknek, amelynek következtében jelentős morfológiai minőségromlás következett be. Más megfogalmazásban a gélesítő kalcium-klorid oldatban kritikus magrészecske koncentráció alakul ki az oldat felszíne közelében, pontosan ott ahol a formálásra váró cseppek a legsérülékenyebb állapotukban a folyadékfelszínt áttörve megkezdik a reakciójukat a kalciumionokkal. A részecsketorlódás annak a következménye, hogy a reakcióter átkeveredési jellemzői jelentősen megváltoztak az alapkutatói fázis dimenzióihoz képest. A nagyobb térfogatú, léptéknövelt készülékben elégséges átkeveredés már nem hozható létre a mágneses keverést kiváltó propellerkeverővel, mert

kavitáció és tölcséresedés lép fel a berendezés működése során, ami terelőelemek beépítésével sem szüntethető meg. A magrészecskék érzékenyek a mechanikai hatásokra, főképpen kialakulásuk első szakaszában, ahol még inkább kocsonyás állagúak, mintsem valódi rugalmas gélek. Ebből következően a jobb átkeveredést biztosító megemelt keverőlapát fordulatszám nem bizonyult hatékony megoldásnak, nem tudta a reakcióelegyet kíméletesen, de szükségesen és elégségesen átkeverni. A magrészecskék sűrűsége kisebb, mint a kalcium-klorid gélesítő oldaté, emiatt keverés nélkül az oldat felszínén lebegve helyezkednének el. A keverésnek tehát, abban is szerepe van, hogy a kialakuló felhajtóerőt ellensúlyozva a rendszer a természetes szételegyedését megakadályozza, folyamatosan akadálymentes oldatfelszín létrehozva.

A felmerült problémák kiküszöbölésére air-lift rendszerű keverő alkalmazásával sikerült megoldást találni. A speciális keverőberendezés sűrített levegőt juttat a keverendő oldatba egy szivacsos szerkezetű fritten keresztül, aminek eredményeként, néhány milliméter átmérőjű gázbuborékok keletkeznek. A szabályozott (légnomás, térfogatáram) körülmények között kialakuló buboréktömeg az oldatban elhelyezett csőben keletkezik, és a folyadék valamint a gáz jelentős sűrűségkülönbségéből adódóan intenzív felfelé irányuló mozgásba kezd. A gázbuborékok a folyadékfelszínen keresztül távoznak a rendszerből. A gázbuborékok útjuk során a folyadékot is intenzív mozgásba hozzák, a cső belsejében a felfelé irányuló folyadékaramlást kialakítva. A felszín alatt kevéssel véget ér a cső, amiből a felszállított folyadék átbukik és a tartály alján kialakuló szívóhatás következtében a csőköpeny mentén leáramlik. Az oldat cirkulációja kíméletesen, azonban intenzíven átkeveri a reakcióteret. A berendezés a folyadék felszíne közelében „pezsgőfürdőhöz” hasonló, folyamatosan megújuló habfelszín alakít ki, ami magrészecskéket csak kis koncentrációban tartalmaz, hiszen azok benne lesüllyednek. A hab a beérkező emulziócseppek számára könnyebben átjárható, így a művelet kritikus fázisában kisebb deformitást okoz a cseppekben. A pillanatszerűen kialakuló kalcium-alginát hártya kiépülése, ami a teljes gélesedés első fázisa és egyben a magcseppek összeragadását meggátoló védőréteg is, feltehetően a habzónában töltött idő alatt megtörténik.

Az újonnan kidolgozott air-lift rendszerű keverővel kombinált csepegtetőberendezésben (4.34. ábra) előállított magrészecskék teljesen gömbszerűek, valamint emelt részecskekoncentráció esetén is biztonságosan kivitelezhető magformálás

válik lehetővé. A megnövelt részecskekoncentrációnak és az új anyagmozgatási elvnek köszönhetően a berendezés gélesítő reaktorának térfogata fajlagosan a laboratóriumi berendezéshez képest kisebb méretű lehet, jobb helykihasználtságot, kevesebb beruházási költséget, valamint egyszerűbben karbantartható szerkezetet eredményezve. Az elvégzett léptéknövelési kísérletek alapján megterveztem egy pilot méretű csepegtetőberendezést (4.34. ábra). A megvalósított félüzemi berendezéssel 16 kg óránkénti maximális kapacitást elérve sikeresen gyártottam kókuszolaj tartalmú magrészecskéket kifogástalan minőségben.



4.34. ábra

Air-lift rendszerű keverővel ellátott pilot méretű csepegtetőberendezés

A nagyobb mennyiségben előállított magrészecskék további felhasználásához, a héj kialakítására szolgáló művelet sor üzemeltetése is szükségessé vált. A kalcium-klorid oldatból a kész magrészecskéket keretes szűrő felhasználásával választottam el a folyadék résztől. Az így nyert szűrlet nem volt további felhasználásra alkalmas, mert a gömbök között megrekedt folyadékmennyiség miatt a rendszer nem egyedi szemcsékként viselkedett, hanem egy tömegben mozgott. Ezért szükségessé vált a gömböket borító folyadékfilm eltávolítása ahhoz, hogy egyedi szemcsék formájában adagolhassam azokat

a nátrium-alginát gélesítő oldatba. A folyadékfilm eltávolítását a PCM olvadáspontja alatti hőmérsékletű levegővel történő szárítással végeztem. A szemcsék adagolása vibrációs anyagtovábbító berendezés segítségével történt. A kísérleti terv eredményeinek felhasználásával meghatározott optimális gélesítési idő betartásához a részecskék gélesítő oldatba történő adagolásának műveleti idejét a lehető legrövidebbre kellett csökkenteni, mivel az utolsó részecske beadagolásától indult az időmérés. A beadagolás műveleti idejének csökkentésével egyre nehezebbé vált a magrészecskék egyedi adagolása a gélesítő oldatba az anyagtorlódás miatt. Ezért új módszert fejlesztettem ki a szemcsék adagolására, egy Fix-Mix^(R) statikus keverőelemeket tartalmazó adagolócső (4.35. ábra) közbeiktatásával, amivel megfelelő adagolási sebesség volt biztosítható. Az adagolócsőben elhelyezett terelőelemek a cső keresztmetszetét egyenként négy-négy részre osztják, így néhány terelőelem alkalmazásával a cső végéig a tér olyan méretű felosztása érhető el, ami összemérhető a részecskék méretével. Így a beadagolt kapszulamagok végül nemcsak elkülönülten, hanem egymást gyorsan követve érkehetnek a gélesítő oldatba. A terelőelemek ellenállása lassíthatja a kapszulamagok mozgását, ezért a maximálisan elérhető adagolási sebesség biztosítása érdekében meghatároztam az adagolócsőben alkalmazott terelőelemek optimális számát.

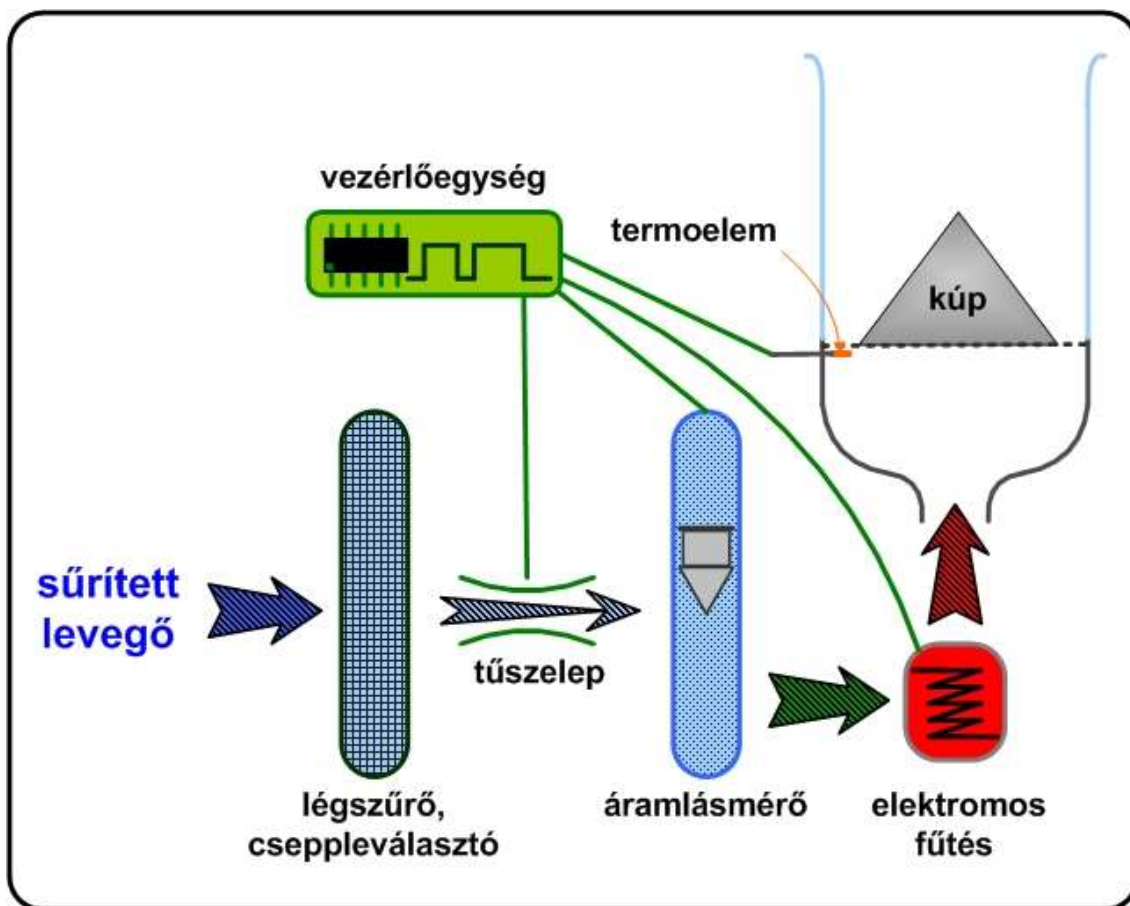


4.35. ábra

Magrészecskék gélesítő oldatba adagolására alkalmas összeállítás Fix-Mix^(R) keverőrendszer felhasználásával

A gélesítő oldat átkeverését propellerkeverő biztosította. A léptéknövelési kísérletek során felszínre bukkant egy olyan jelenség, ami a laboratóriumi kísérletek során nem jelentkezett, ugyanakkor a héjképzés fent leírt módszerének üzemi léptékben történő megvalósíthatóságát megkérdőjelezi. Az intenzív keverés hatására a részben gélesedett héjanyag egy része leválik, illetve a kalciumionok nemcsak a héj kialakulásában vesznek részt, hanem az oldat főtömegét is fokozatosan gélesítik, jelentős viszkozitásnövekedést és kapszulázóanyag veszteséget okozva. A megnövekedő viszkozitás kényelmetlenné teszi a további elválasztási és mosási műveleteket, így a nyers, hőkezeletlen mikrokapszulák előállítását csak jelentős veszteség árán valósítható meg. Kijelenthető, hogy a héjformázásra szolgáló gélesítési művelet az alapkutatási fázis során kidolgozott recept szerint nem valósítható meg gazdaságosan. A probléma megoldására már vannak biztató ötletek és előkísérletek, amelyek egy későbbi üzem alapjai lehetnek.

Az üzemileg nem előnyös veszteségek ellenére, az immár tömegével előállításra került hőkezeletlen mag-héj szerkezetű hőtároló mikrokapszulák megjelenésükben a laboratóriumi kísérletek során nyert termékhez hasonlítottak, és nem tapasztaltunk minőségromlást. Szemcseméret eloszlásuk hasonlóan alakult, azzal a különbséggel, hogy néhány összetapadt szemcse is megjelent a rendszerben, feltehetően a magrészeszkék beadagolása során részben gélesedett héjú szemcsékkel történő ütközés eredményeként. A befejező formálási lépés üzemeltetése során olyan hőkezelő szárítóberendezés kialakítására törekedtünk, ami könnyen léptéknövelhető és az eredeti hőkezelő lemezen végzett műveletet leginkább megközelíti, illetve javítja. A kitűzött céloknak leginkább a kúposbetéttel ellátott fluidizált ágyas szárítóberendezés felel meg, aminek sematikus rajza a **4.36. ábrán** látható.



4.36. ábra

Kúposbetéttel ellátott szárítóberendezés vázlatrajza

A kísérletekhez három mérettartományban (100 ml, 500 ml, valamint 5000 ml hasznos térfogat) építettünk kísérleti hőkezelő berendezéseket. A készülék üzemeltetése során a komprimált levegőt arra alkalmas vezérelhető elektromos fűtőegységen keresztül áramoltatjuk, ahol felmelegszik. Ezután a szárítólevegő egy áramláselosztóba jut, aminek belsejében hőmérsékletmérő szenzor helyezkedik el. A meleg levegő rozsdamentes acélból készült, szitaszöveten keresztül belép a szárítótér gyűrű alakú térrészébe (4.37. ábra). Ebben a szűkített térrészben a levegő áramlása felgyorsul. A szárítandó szemcsékkel találkozó levegő, magával ragadja azokat. A kúp csúcsa felé haladva a levegő és a szemcsék áramlási sebessége csökken. A csökkenő sebességű légáram már nem képes kellő emelőerőt kifejteni a szemcsékre, így azok visszahullanak a terelőkúp talpéréhez, ahol a folyamat kezdődik előlről. A részecskék egy része kvázi lebegő állapotban található, más részük egymáson és a belső készülékelemeken gördülnek. Az áramlási viszonyok a készülékben folyamatos átkeveredést biztosítanak. A léptéknövelt

hőkezelési eljárás során a hőtároló mikrogömbök egyenletesebben és gyorsabban veszítik el nedvességtartalmukat, ezáltal a folyamat műveleti ideje lecsökken a korábban kidolgozott szárítási eljáráshoz képest. A leírt szárítási művelet hőmérsékletét 125 °C-ról 110 °C-ra kellett csökkenteni a jelentősen megnövelt hőátadás miatt, mert a szemcsék a folyamat utolsó részében túlmelegedtek, ami színbeli eltérést okozott a referenciaként kezelt laboratóriumi mintákhoz képest.



4.37. ábra

Fluidizált ágyas kúposbetéttel ellátott szárítóberendezés kalcium-alginát-kókuszoszój mikro kapszulák szárítására

4.5.1 Léptéknövelési kísérletek összefoglalása és értékelése

Az alapkutatási fázisban kidolgozott látens hőtároló mikrokapszulák kezdetben javasolt receptúrájának műveleti lépéseit sikeresen továbbfejlesztettem a gyakorlatban alkalmazható pilot léptékű megvalósításig eljutva. Gazdasági, illetve környezetvédelmi szempontokat is figyelembe véve azonban a héjképzési művelet még további fejlesztésre szorul. A gyártás során keletkező részben gélesedett nátrium-alginát hulladék mezőgazdasági felhasználása vagy visszaforgatása erre szakosodott nátrium-alginátot előállító üzemben például jelentősen javítaná a gazdaságosságot. Jelentős energia lenne

megtakarítható, ha az alapanyagként használt nátrium-alginát nem porlasztva szárított formában, hanem oldatként lenne elérhető.

4.6 Ezüst nanorészecskékkel funkcionalizált kalcium-alginát-kókuszoalaj mikrokapszulák

4.6.1 Ezüst nanorészecske összetétele

A részecskékben található ezüst nanorészecskék jelenlétét és oxidációs állapotát XPS-sel ellenőriztük. A fotoelektron jellemzők azonosítását, a minta komponenseinek mennyiségét és valószínű kémiai állapotát a **4.1. táblázat** foglalja össze.

Elem/ csúcs	Kötési energi a (eV)	Kémiai állapot/relatív hozzájárulás	Koncentráció (atom %)
Ag 3d _{5/2}	368,2 370,0	fém ezüst valószínűsíthető ionos ezüst (<1%), a vizsgálat alatt gyorsan eltűnt	Ag: 36,1
Ag MNN (kin. en.) Auger	357,8 726,0	fém ezüst	
C 1s	285,1 287,1 288,8	hidrokarbon (C-C, C-H) C-O, C=O (kevés) O-C=O (kevés)	C: 51,6
O 1s	530,8 532,8	ezüsthöz kötött oxigén (44%); a vizsgálat alatt gyorsan eltűnt szerves eredetű szennyeződés, nedvesség (56%)	O: 12,3

4.1. táblázat

Ezüst nanorészecskék röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) elemzése

Az XPS ezüst jelenlétét jelezte a mintában a szén és az oxigén mellett, Az XPS kimutatási határát (0,1-1,0 m/m%) meghaladó mennyiségben egyéb szennyeződést nem mutattunk ki. A viszonylag nagy széntartalom arra utal, hogy az ezüst nanorészecskék felületén széntartalmú vegyületek vannak jelen.

Az ezüst spektrális jellemzői (az ezüst 3d5/2 csúcs kötési energiája, az ezüst M4N45N45 Auger csúcs kinetikus energiája, a vegyértéksáv és az MNN Auger régió alakja, valamint a Fermi él jelenléte) azt mutatják, hogy a minta szinte kizárólag fém ezüsből áll. Csak az ezüst 3d5/2 csúcs magas kötési energiájú oldalán megfigyelt nyomokban jelenlévő komponens utal arra, hogy a minta tartalmazhat némi ionos ezüstöt is. Meg kell jegyezni, hogy az ezüst különböző oxidációs állapotainak megkülönböztetése az Ag 3d5/2 kötési energiája alapján nehéz, mivel az ezüst, Ag₂O és AgO csúcspozíciói szinte teljesen átfedik egymást. Az Ag MNN Auger-átmenetek vonalalakja és csúcspozíciója sokkal markánsabb eltérést mutat az oxidációs állapot függvényében, azonban ha a minta csak kis mennyiségű oxidált ezüstöt tartalmaz, az ionos hozzájárulásokat az Auger-spektrumokhoz továbbra is elfedhetik a domináns fémes vonások.

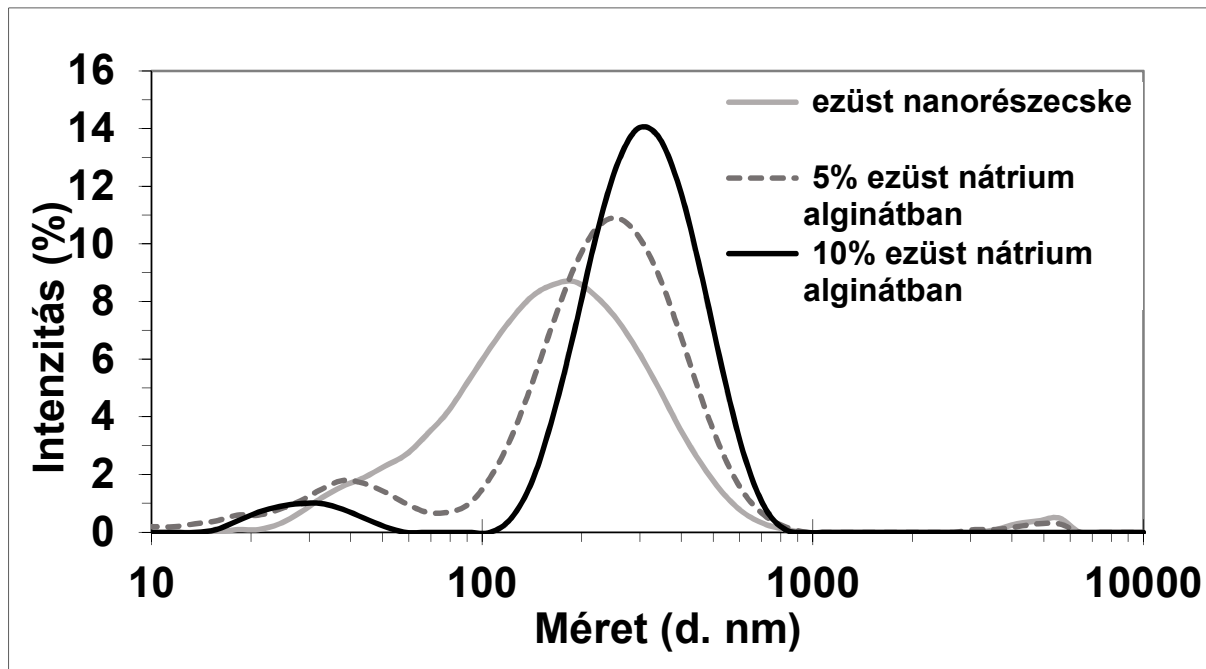
A minta oxigéntartalma két különböző forrásból származik. Az 533 eV körüli kötési energia intenzívebb hozzájárulása az oxigén 1s spektrumhoz a széntartalmú szennyeződési réteg oxigénjéhez rendelhető. Egy gyengébb, 530,8 eV-os csúcs azonban egyértelműen az ezüsthöz kötött oxigénfajtákra utal. Ezt figyelembe véve az apró, nagy kötési energiájú ezüst 3d5/2 hozzájárulás nagy valószínűséggel az ezüst-oxid csúcsának megfelelő parabolához rendelhető, amelyet nem takar el az erős fémjel [65]. Mind az ezüst-oxid hozzájárulás, mind az ezüsthöz kötött oxigén csúcsa gyorsan csökkent az XPS kísérlet során, jelezve az oxidfrakció gyors bomlását.

Ezeket a megfigyeléseket figyelembe véve megállapítható, hogy az ezüst anyag túlnyomórészt fémes, vagyis az ezüst a mikrokapszulák héjazatában fémes nanorészecskék formájában van jelen. A néhány százalékos oxid tartalom feltehetően a levegőnek kitett részecskék felületén helyezkedik el.

4.6.2 Ezüst nanorészecskéket tartalmazó kalcium-alginát-kókuszolaj mikrokapszulák fizikai és kémiai jellemzése

Az ezüst nanorészecskék méretét fotonkorrelációs spektroszkópiával vizsgáltam. A mikrokapszula héjban célszerűen el kellett kerülni az ezüst nanorészecskék aggregációját, ezért azt vizsgáltuk, hogy a magas ezüst nanoanyag tartalom (a nátrium-alginát tömegére vonatkoztatva 5 m/V % és 10 m/V %) okoz-e agglomerációt az oldatában. A szintetizált nanorészecskék átlagos mérete $131,6 \pm 5,3$ nm volt. Bár 5 m/V % és 10 m/V % ezüst

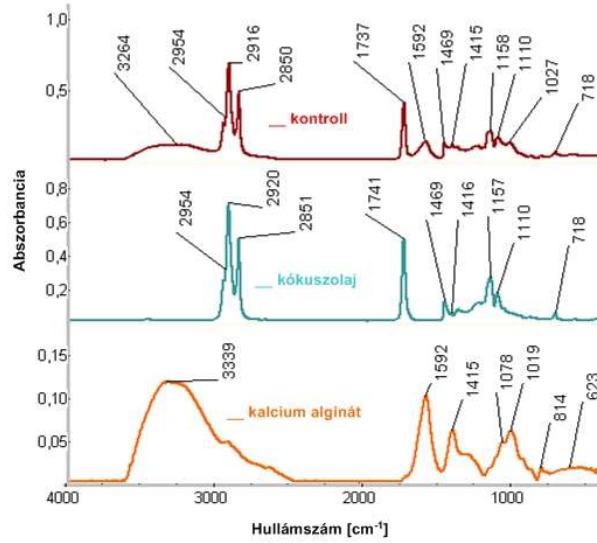
nanorészecskék alkalmazása esetén kis mértékű aggregációra utaló nyomokat figyeltem meg, azonban a részecskék túlnyomó tömegének méretük a szubmikron mérettartományban maradt (4.38. ábra).



4.38. ábra

Ezüst nanorészecskék szemcseméreteloszlása előállítás után illetve 5 m/V % és 10 m/V % koncentrációban nátrium-alginát oldatban

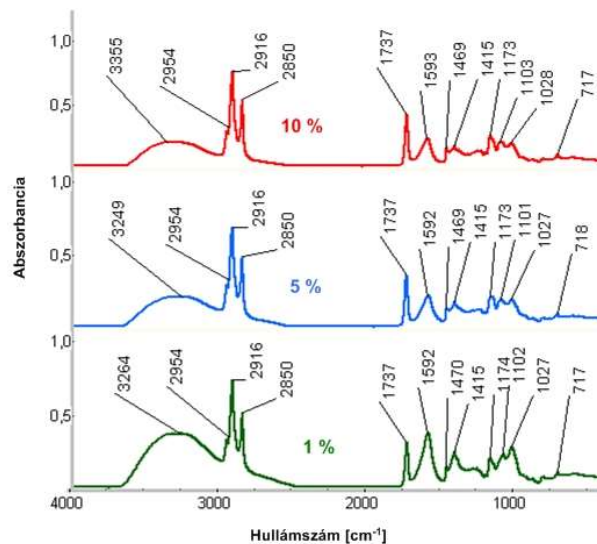
A kalcium-alginát, kókuszolaj és a kontroll (vagyis ezüstöt nem tartalmazó) mikrokapszulák Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektrumait a 4.39. ábra mutatja be. A kalcium-alginát spektrumában az O-H kötések nyújtó rezgései (ν O-H) széles abszorpciós sávként jelennek meg 3000 és 3500 cm^{-1} között [66]. Ez az erős abszorpciós sáv a minta magas víztartalmának tudható be, amit a termikus mérési eredmények is megerősítenek. A 2935 cm^{-1} -nél lévő kis váll a poliszacharid szerkezetben jelenlévő alifás szénhidrogén kötések (ν C-H) nyújtó rezgésének feleltethető meg. Az 1592 cm^{-1} -nél lévő abszorpciós sáv a COO- aszimmetrikus (ν a), míg az 1415 cm^{-1} -nél lévő sáv a szimmetrikus (ν s) nyújtórezgésekhez rendelhető. Az 1078 cm^{-1} -nél lévő sáv a piranozilgyűrű C-O nyújtási rezgésének, míg az 1019 cm^{-1} -nél lévő sáv a C-O-C és C-C kötések rezgéseinek (ν C-O, ν C-C) is megfelel [67,68]. A kókuszolaj spektrumában a 2800-3000 cm^{-1} tartományban három többé-kevésbé átfedő, erős abszorpciós sáv (2954 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} és 2851 cm^{-1}) látható, amelyek a metil csoport aszimmetrikus C-H rezgései, a metilén csoport aszimmetrikus rezgései és a metilén csoport szimmetrikus



4.39. ábra

A kalcium-alginát, kókuszolaj és az ezüstöt nem tartalmazó kapszula (kontroll) Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektrumai

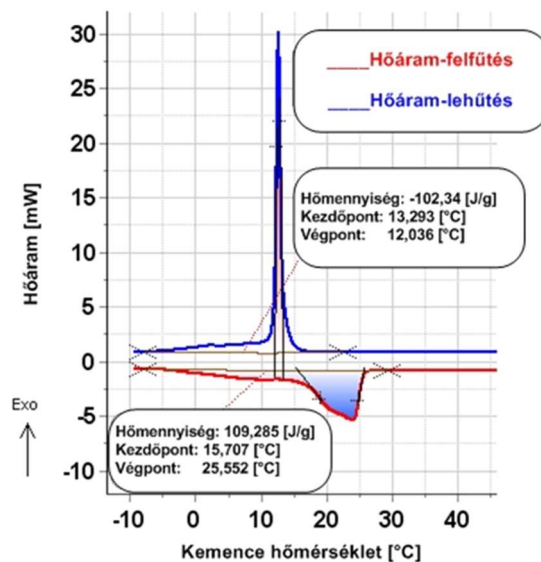
rezgéseit [69,70]. Az 1741 cm^{-1} -nél tapasztalható erős és éles abszorpciós sáv megfelel a triacilglicerolok C=O nyúlásának. A szénhidrogénláncok C-O nyújtására, szimmetrikus és aszimmetrikus deformációs nyúlására jellemző rezgések az alacsonyabb hullámszámú tartományban is megfigyelhetők [71].



4.40. ábra

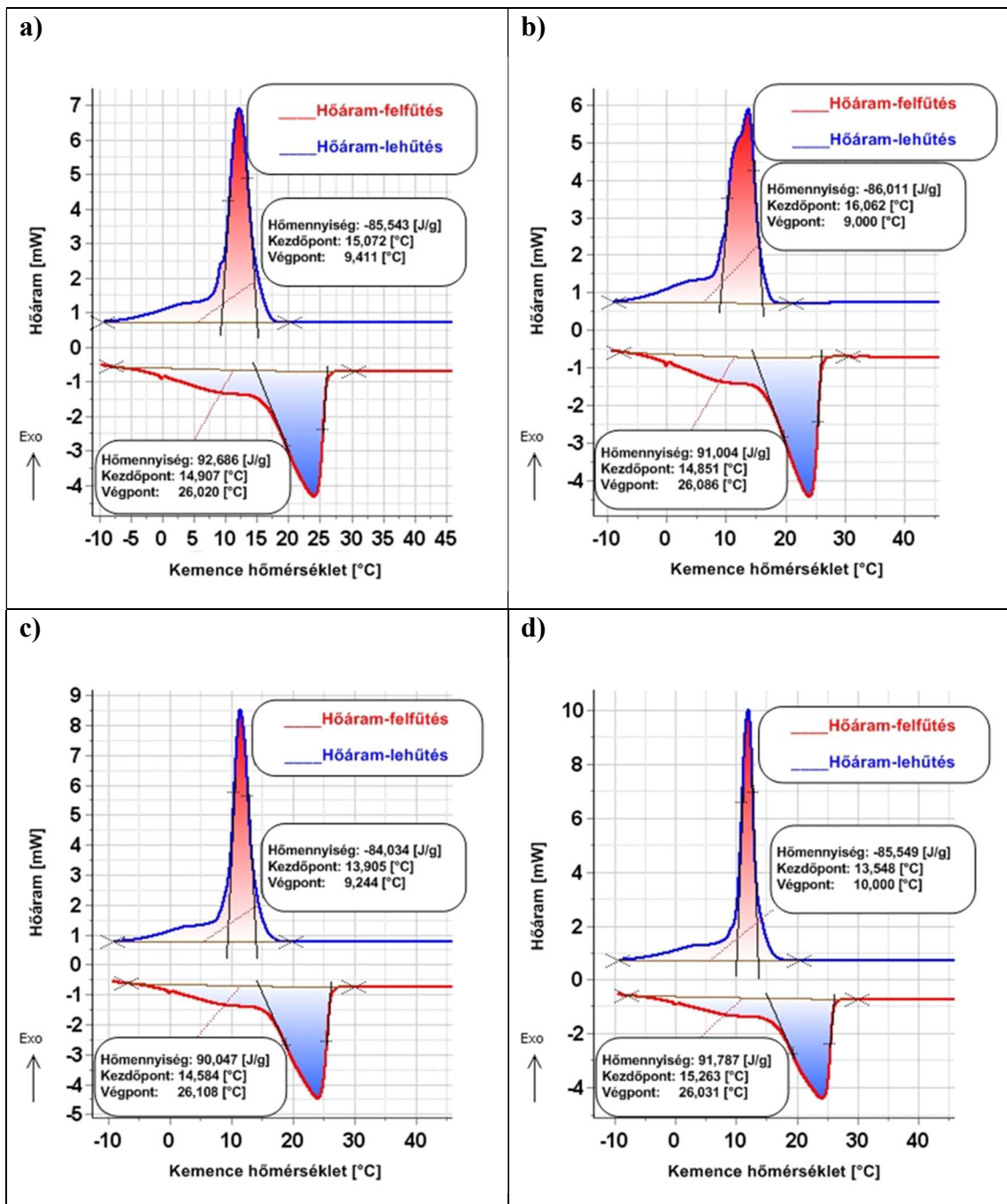
A 1 m/V %, 5 m/V % és 10 m/V% ezüst nanorészecskével készült kalcium-alginát-kókuszolaj kapszulák FTIR spektrumai

A kontrollminta (ezüstöt nem tartalmazó mikrokapszulák) spektruma úgy néz ki, mint a két korábban leírt spektrum szuperpozíciója a kókuszolajra jellemző abszorpciós sávok dominanciájával. A különböző ezüsttartalmú kapszulák FTIR spektrumai (4.40. ábra) a hőtani mérések eredményeihez hasonlóan erősen hasonlítanak a kontroll mikrokapszulák spektrumára. Az is megfigyelhető, hogy sok abszorpciós sáv (pl. C=O, C-O) kisebb hullámszámú régiókba tolódik el, ami a kalcium-ionokkal való kelátképzést bizonyítja. Az ezüst jelenléte nem befolyásolja az ezüst tartalmú minták spektrumát a kontroll mintához képest. A kókuszolaj DSC mérései $108,2 \pm 1,3$ J/g olvadási és $101,4 \pm 1,2$ J/g fagyási entalpia változást mutattak (4.41. ábra), míg a kalcium-alginát-kókuszolaj mikrokapszulák $92,6 \pm 0,9$ J/g és $85,1 \pm 0,6$ J/g értékeket adtak (4.42. ábra).



4.41. ábra

Kókuszolaj DSC termogramja



4.42. ábra

Ezüst nanorészecske nélküli (a), 1 m/V % (b), 5 m/V % (c) és 10 m/V % (d) ezüst nanorészecskével készült kalcium-alginát-kókuszosaj kapszulák DSC termogramjai

Megállapítottam, hogy az ezüst nanorészecske tartalomnak nem volt érdemi hatása a hőtároló képességre, sem a hővezető képességre, mivel $91,0 \pm 0,6$ J/g és $85,6 \pm 1,0$ J/g 1

m/V% ezüst esetén $89,7 \pm 0,7$ J/g és $83,6 \pm 0,8$ J/g 5 m/V % ezüsthöz, valamint $90,8 \pm 1,0$ J/g és $84,6$ J/g $\pm 1,2$ J/g 10 m/V %-os ezüsthöz az olvadási ill. fagyási entalpiákat kaptam. Ezek a magas látenshő tárolási entalpiák nagyon hasonlóak Konuklu és Erzin [72] által nemrégiben publikált, pentadekánnal töltött poli(melamin-karbamid-formaldehid) mikrokapszuláihoz, bár a pentadekán lényegesen nagyobb energiátároló képességgel rendelkezik. Ebből az következik, hogy a kókuszolaj kisebb hőteljesítményét kompenzálta a mikrokapszulánk rendkívül magas PCM-tartalma.

A PCM-mel töltött mikrokapszulák előállításának hozamát az eljárásban használt összes vegyszer figyelembevételével számítottuk ki (4.2. táblázat). Az eljárás tömegvesztése nagyrészt a kalcium-klorid feleslegből, részben pedig a mosott kalcium-alginátból származott.

Kezdeti ezüst tartalom alginátban	Hozam (%)	Kókuszolaj tartalom a kapszulákban	
		Gravimetria	DSC
0.0 (kontroll)	72.2 ± 6.4	85.0 ± 3.8	84.8 ± 3.6
1.0	73.0 ± 4.6	83.9 ± 3.9	84.3 ± 2.7
5.0	72.4 ± 4.9	83.2 ± 3.2	82.7 ± 2.3
10.0	70.9 ± 5.4	84.2 ± 3.9	83.7 ± 3.1

4.2. táblázat

Különböző koncentrációjú ezüst nanorészecske nátrium-alginát oldatával készített mikrokapszulák hozama és kókuszolaj tartalma gravimetriás és DSC elemzésekből

Az ezüst nanorészecskék hozzáadása a nátrium-alginát oldathoz nem befolyásolta számottevően, azok hozamát. A látens hőtároló mikrokapszulák kókuszolaj tartalmát petroléteres extrakció után gravimetriával mértük. A DSC eredményekből is kiszámítható a kókuszolaj tartalom a mikrokapszulázott minták olvadási és fagyási entalpiáinak (4.42. ábra) és a tiszta kókuszolaj megfelelő értékeivel való összehasonlításával és arányosításával.

A két módszer nagyon hasonló kókuszolaj-tartalmat eredményezett a mikrokapszulákban (4.2. táblázat). Ráadásul az ezüst nanorészecskék nem befolyásolták a mikrokapszulák relatív kókuszolaj tartalmát, hiszen arányuk a mikrokapszulák össztömegéhez viszonyítva szinte elhanyagolható volt még magasabb ezüst koncentráció esetén is, mert csak a héj anyagában vannak jelen, ami a legnagyobb ezüst tartalom esetén körülbelül 1,3 m/m % ezüst koncentrációt jelent a teljes kapszula tömeghez viszonyítva.

A mikrokapszulák ezüst-tartalmát ICP-MS-sel mértük. A mikrorészecskék héjában az ezüst koncentrációja alacsonyabb volt, mint a héjoldat kiindulási értéke (4.3. táblázat), ami annak a következménye, hogy a magkészítés során az emulzió alginát oldatot is tartalmazott, melyhez ezüst nanorészecskéket nem adtunk hozzá. A magban lévő alginát súlya lényegesen kisebb volt, mint az ezüst nanorészecskékben gazdag héjképző alginát. A magképző alginát csökkenti a kalcium-alginát héj ezüst-arányát.

Kezdeti ezüst tartalom a nátrium-alginát oldatban (m/V %)	Ezüst koncentráció a részecske kalcium-alginát tartalmára vonatkoztatva (m/m %)
1.0	0.82 ± 0.08
5.0	3.69 ± 0.17
10.0	8.38 ± 0.88

4.3. táblázat

Kalcium-alginát mikrokapszulák ezüst tartalma a nátrium-alginát oldat kezdeti koncentrációjának változtatásával.

A mérések alapján megállapítottam, hogy a mikrokapszulák méretét az ezüst nanorészecske tartalom gyakorlatilag nem befolyásolta (4.4. táblázat), elsősorban az ezüst nanoanyagok alacsony aránya miatt.

Kezdeti ezüst tartalom a nátrium-alginát oldatban (m/V %)	Méret (mm)
0.0	2.59 ± 0.14
1.0	2.61 ± 0.11
5.0	2.60 ± 0.12
10.0	2.58 ± 0.12

4.4. táblázat

Különböző kezdeti ezüstkoncentrációval készített mikrokapszulák mérete

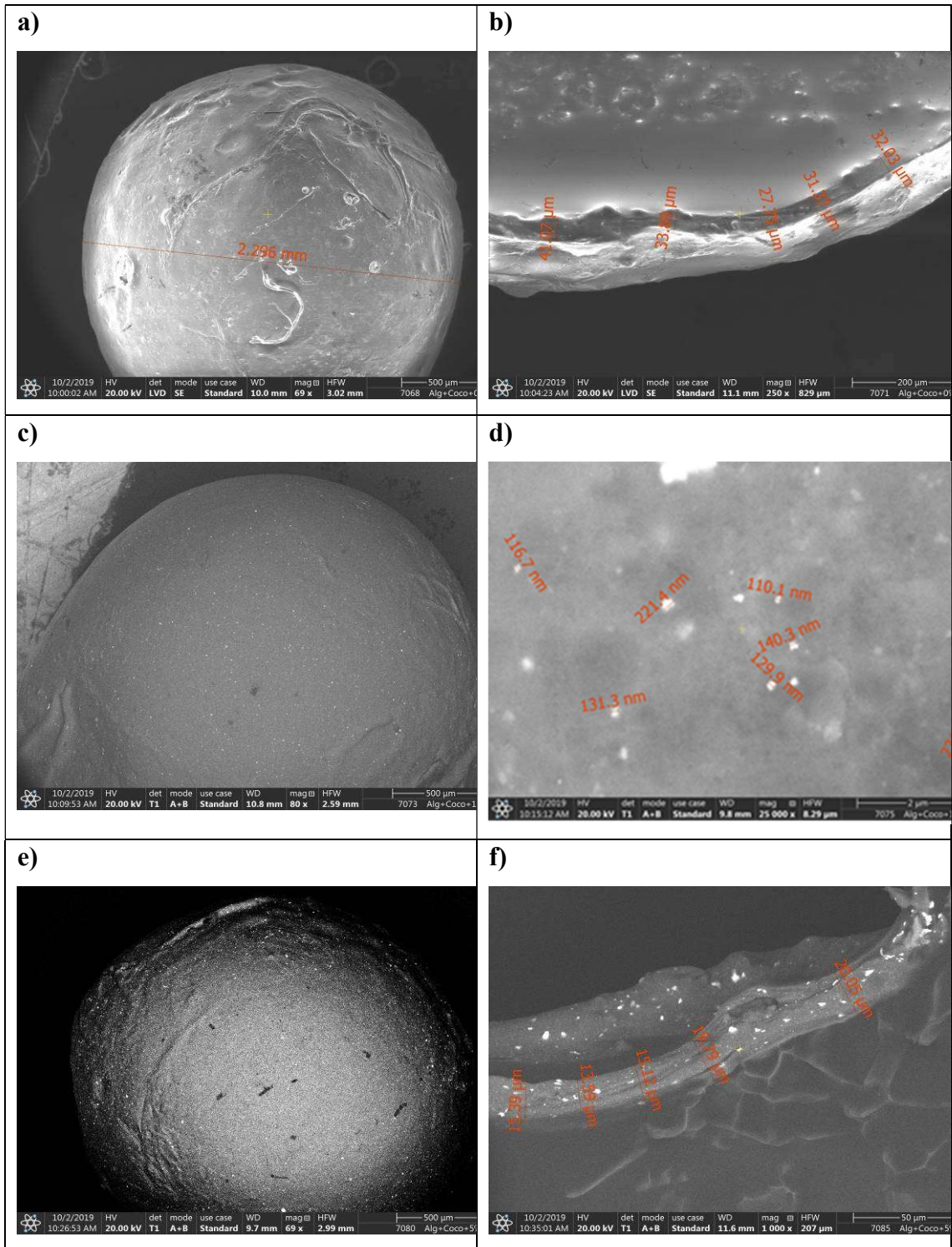
A mikrokapszulák morfológiai elemzéséhez optikai és pásztázó elektronmikroszkópiát alkalmaztunk. Az optikai mikroszkópos vizsgálat gömb alakú mikrokapszulákat mutatott, bár felületükön kisebb és mélyebb érdesség és horpadások is megfigyelhetők (4.43. ábra). Ennek ellenére a kapszulák törését, sérülését ezzel a képalkotó módszerrel nem észleltük. Az ezüst tartalom növelésével a mikrokapszula felületének érdessége csökkent. A mikrokapszula héj vastagsága jellemzően 20-40 µm volt (4.44. ábra).

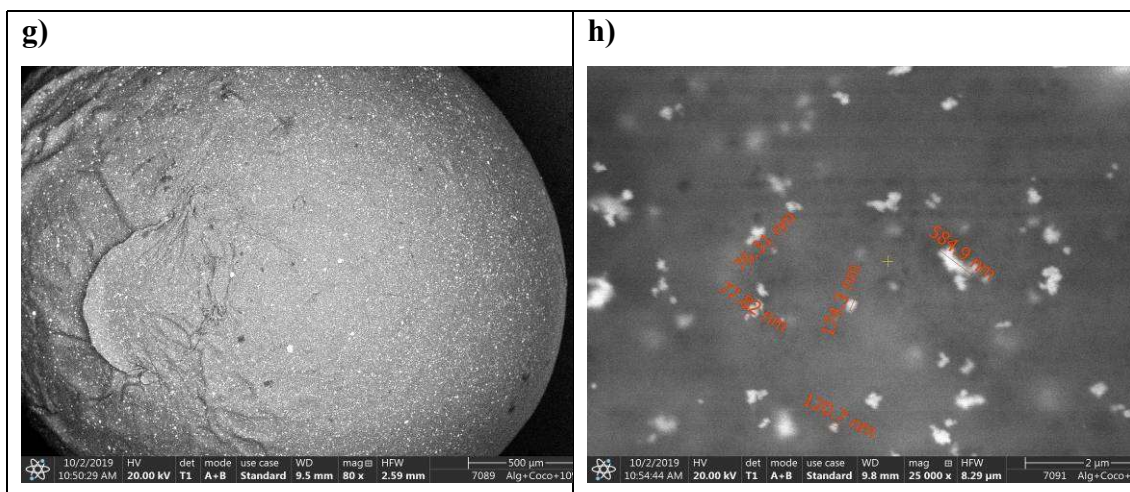


4.43. ábra

Ezüst nanorészecske nélküli (a), 1 m/V % (b), 5 m/V % (c) és 10 m/V % (d) ezüst nanorészecskével készült kalcium-alginát-kókuszosolaj kapszulák optikai mikroszkópos fényképei (skála: 1 mm)

A SEM vizsgálatoknál reflexiós módban a növekvő mennyiségű ezüst nanorészecskék fehér pöttyökként láthatóak a mikrokapszulák felületén (4.44. ábra). Az ezüst nanorészecskék homogéne oszlanak el a héjban, amint az a mikrokapszula keresztmetszetén látható (4.44.h. ábra). A kalcium-alginát-kókuszosolaj mikrokapszulák felületén az ezüst nanorészecskék megfigyelhető mérete a SEM-felvételeken (4.44.h. ábra) jó egyezést mutatott a lézerdiffrakciós méretelemzés eredményével (4.38. ábra), amely szintén némi nanorészecske-agglomerációt jelzett.



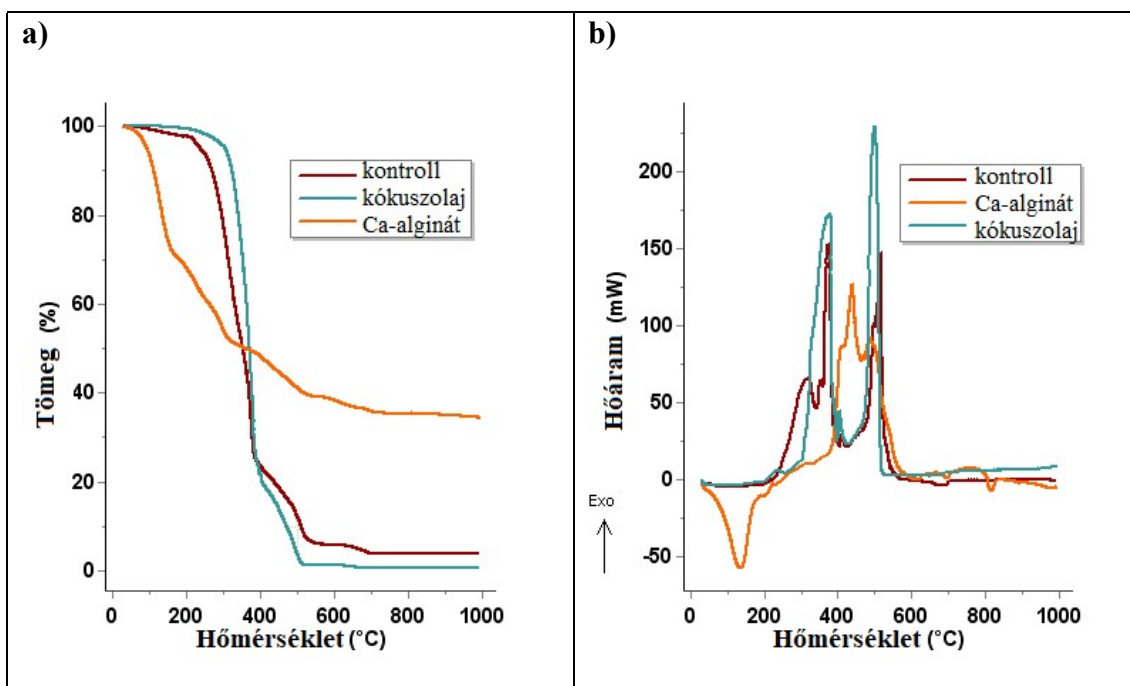


4.44. ábra

Ezüst nanorészecske nélküli (a,b), 1 m/V % (c,d), 5 m/V % (e,f) és 10 m/V % ezüst nanorészecskével készült kalcium-alginát-kókuszosolaj kapszulák SEM felvételei (skála: a,c,e,g: 500 μm , b: 200 μm , d,h: 2 μm , f: 50 μm)

4.6.3 Ezüst nanorészecskéket tartalmazó kalcium-alginát-kókuszosolaj mikrokapszulák hőstabilitása

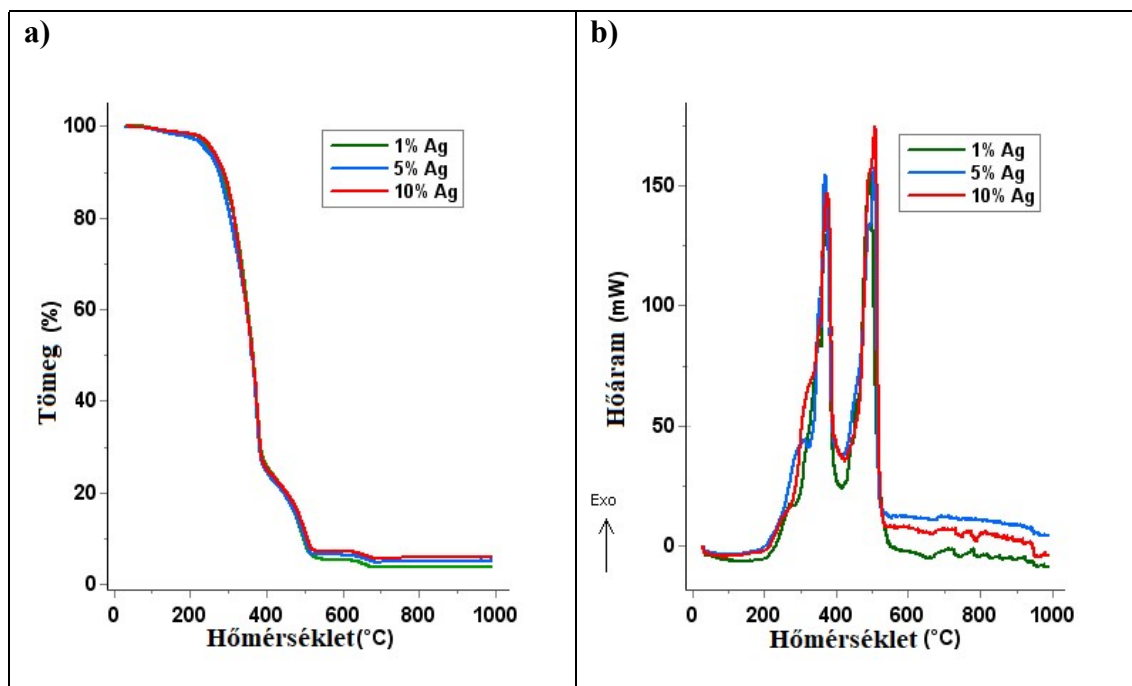
Az elkészített kapszulák és az ezüst nanorészecskéket nem tartalmazó kontroll kapszulák két fő komponensének (kalcium-alginát és kókuszosolaj) termikus viselkedését a 4.45. ábra mutatja be.



4.45. ábra

Kalcium-alginát (kontroll), kókuszosolaj és kalcium-alginát kapszulák TG (a) és DSC (b) elemzése

A kalcium-alginát tömegveszteségi görbájén látható, hogy a minta tömegcsökkenése egészen alacsony hőmérséklettől kezdődik. A 30,2%-os tömegveszteség 185 °C-ig jelentkező endotermával a fizikailag kötött és valószínűleg szerkezeti víz felszabadulásának köszönhető [73]. A következő két tömegvesztési lépésben (185 °C – 258 °C Δm -9,2% és 258 °C – 368 °C Δm -10,9%) a poliszacharid gyűrűk kémiai lebontása, míg a maradék szerves anyag oxidatív elégetése megy végbe. Az anyag égése egy másik kétlépéses folyamatban megy végbe, 368 °C – 557 °C (Δm -10,6%) és 557 °C – 668 °C (Δm -2,5%) között. Ezt az oxidatív lebomlási/égési lépést az egymást átfedő exoterm csúcsok sorozata is megerősíti [74,75]. A 668 °C feletti kis tömegvesztési lépés (Δm -1,2%) a kalcium-karbonát bomlásának felel meg, amely korábban a kalcium-alginát oxidatív bomlása során keletkezett. Termikus szempontból a kókuszolaj kissé stabilabb, mint a kalcium-alginát. A mérés kezdetétől egészen 278 °C-ig a nedvességnek csak kis része (Δm -2,9 %) vész el. E hőmérséklet felett két tömegveszteségi lépés figyelhető meg: a legnagyobb 278 °C és 419 °C közötti 78,9%-os tömegveszteséggel, míg egy sokkal kisebb változás 419 °C és 535 °C között 16,7 % tömegveszteséggel. Mindkét tömegveszteséget két nagy exoterm csúcs kíséri, ami a telített és többszörösen telítetlen olajok és zsírsavak oxidatív lebomlását bizonyítja. Ez összhangban van Jayadas et al. munkáival [76,77]. Az 535 °C és 700 °C közötti kis tömegveszteség (Δm -0,8%) kis endotermáival kísérve egyes nagy molekulatömegű szerves komponensek bomlásának és elpárolgásának következménye. A kontroll mikrokapszulák TGA-nyoma nagyon hasonló a kókuszolaj tömegveszteségi görbéjéhez, jelezve, hogy annak bomlási viselkedése dominál a kalcium-alginát héj anyagának bomlásával szemben. A kontroll minta esetében 550 °C és 710 °C között megfigyelhető nagyobb tömegveszteség a kalcium-karbonát korábban leírt bomlásának a következménye. Az Ag tartalmú mikrokapszulák (4.46. ábra) termikus viselkedése oxidatív atmoszférában nagyon hasonló a kontroll mintaéhoz, ami azt jelenti, hogy az ezüsttartalom nincs lényeges hatással a kapszulák termikus lebomlására. A növekvő ezüsttartalom a végső anyagmaradék mennyiségének növekedésében is megmutatkozik.



4.46. ábra

1 m/V % (c,d), 5 m/V % (e,f) és 10 m/V % ezüst nanorészecskével készült kalcium-alginát-kókuszosaj kapszulák TG (a) és DSC (b) elemzése

A PCM-mel töltött mikrokapszuláknak számos hevítési és hűtési ciklust kell kibírniuk szivárgás nélkül az élettartamuk során. Így a mikrokapszulák hőciklusát 43 °C-ra történő felmelegítéssel és időszakonként 3 °C-ra történő lehűtéssel hajtottuk végre. 200 ciklus után DSC-vel megmértük a mikrokapszulák hőtároló képességét, hogy megvizsgáljuk, észlelhető-e csökkenés, ami a PCM kiszivárgását jelezné a mikrokapszulákból. A **4.5. táblázat** azt mutatja, hogy a hőciklus során nem történt jelentős változás, ami azt bizonyítja, hogy a héj több fázisváltási cikluson keresztül ellenáll a térfogatváltozásnak és hősokknak.

Kezdeti ezüst tartalom a nátrium-alginát oldatban (m/V %)	Ciklikus hőterhelés vizsgálat előtt		Ciklikus hőterhelés vizsgálat után	
	Olvasás ΔH (J/g)	Fagyás ΔH (J/g)	Olvasás ΔH (J/g)	Fagyás ΔH (J/g)
0.0 (kontroll)	92.6 ± 0.9	85.1 ± 0.6	92.5 ± 0.9	84.4 ± 1.9
1.0	91.0 ± 0.6	85.6 ± 1.0	91.6 ± 0.4	85.7 ± 1.0
5.0	89.7 ± 0.7	83.6 ± 0.8	90.5 ± 0.2	83.7 ± 0.8
10.0	90.8 ± 1.0	84.6 ± 1.2	91.7 ± 0.9	84.9 ± 1.3

4.5. táblázat

Különböző kezdeti ezüstartalmakból előállított mikrokapszulák ciklikus hőterhelési vizsgálat előtti és utáni olvasási illetve fagyási entalpiáinak összehasonlítása

4.6.4 Ezüst nanorészecskéket tartalmazó kalcium-alginát-kókuszoalaj mikrokapszulák antimikrobiális hatása

A mikrokapszulák antibakteriális hatását *Salmonella Typhimurium* szerovarral (pKOT-1/SJW2536) vizsgáltam, 2×10^5 db/ml – 4×10^6 db/ml sejtszám tartományban. Ebben a vizsgálatban mindkét inkubációs periódusban koncentrációfüggő baktericid hatást tapasztaltam, azonban az inkubációs időnek is jelentős hatása volt (**4.6. táblázat**). 6 órás inkubáció után az összes ezüsttel töltött minta 4×10^5 sejt/ml koncentrációig gátolta a baktériumok szaporodását, sőt az 5 m/V% és 10 m/V% ezüst nanorészecskék felhasználásával készített mikrokapszulák is hatékonyak voltak a baktériumok eliminációjában 2×10^6 sejt/ml koncentrációban. 24 órás inkubáció után a baktériumok fejlődését az összes ezüsttel töltött minta 2×10^6 sejt/ml koncentrációig akadályozta, míg az 5%-os és 10%-os (m/v) mikrokapszulák nehezítették a baktériumsejtek tenyésztését a legmagasabb sejtkoncentráció (4×10^6 sejt/ml) esetén is.

	Sejt koncentráció	Negatív kontroll	Ca-alginát- kókuszosolaj (0% Ag)	Ca-alginát- kókuszosolaj (1% Ag)	Ca-alginát- kókuszosolaj (5% Ag)	Ca-alginát- kókuszosolaj (10% Ag)
6 h	2 x 10 ⁵ /ml	+	+	-	-	-
	4 x 10 ⁵ /ml	+	+	-	-	-
	2 x 10 ⁶ /ml	+	+	+	-	-
	4 x 10 ⁶ /ml	+	+	+	+	+
24 h	2 x 10 ⁵ /ml	-	-	-	-	-
	4 x 10 ⁵ /ml	+	+	-	-	-
	2 x 10 ⁶ /ml	+	+	-	-	-
	4 x 10 ⁶ /ml	+	+	+	-	-

4.6. táblázat

Koncentrációfüggő baktericid hatás bemutatása

Az antimikrobiális vizsgálatban szereplő minták oldott Ag-tartalmát ICP-MS-sel is elemeztem, hogy összefüggésbe hozzam a baktericid hatással. 6 órás inkubáció után az ezüst kioldódása minden mintában a kimutatási határ alatt volt, azonban 24 óra elteltével az ezüst koncentrációja $0,23 \pm 0,12$ mg/l és $0,47 \pm 0,25$ mg/l volt baktériumok és 5 m/V%, illetve 10 m/V% az ezüsttel töltött mikrokapszulák jelenlétében. A kapott eredmény korrelál az antibakteriális teszt eredményeivel. A bakteriális tesztekben az 5 m/V% és 10 m/V% ezüst nanorészecskék felhasználásával kialakított mikrokapszulákból átlagosan 0,12 m/m % és 0,13 m/m % kioldódott ezüst ion arányok számíthatók ki 24 óra után.

Szignifikáns gombaellenes hatást tapasztaltunk az 5 m/V% és 10 m/V% ezüst nanorészecskével készített mikrokapszuláknál (10. ábra). A *Paecilomyces variotii* és a *Trichoderma viride* fajok teljesen eliminálódtak, míg a *Penicillium funiculosum* a kezdeti micéliumtérfogat 25%-áig gátolt a legmagasabb ezüst-tartalmú mikrokapszulákkal. Jelentős micélium gátlást tapasztaltunk az 5 m/V % ezüst nanorészecskével előállított mikrokapszulák esetében. A kontroll micéliumtérfogathoz viszonyított 56%, 36% és 88% a *Paecilomyces variotii*, a *Trichoderma viride* és a *Penicillium funiculosum* esetében nőtt. Az 1 m/V% ezüst nanorészecskével előállított mikrokapszulák csak a *Trichoderma viride* gombák szaporodását gátolták 28%-kal, míg a másik két fajt enyhén stimulálta a legalacsonyabb Ag nanorészecske koncentráció.

Az ezüst nanorészecskék hővezetőképesség növelésére való alkalmazása [78] gyakrabban fordul elő, mint antimikrobiális célú használata a PCM-ek vizsgálata esetén. Zhang és mtsai. [79] ezüst/szilícium-dioxid kétrétegű héjú n-eikozán PCM-vel töltött mikrokapszulákat állítottak elő a hőtároló mikrorészecskék vezetőképességének és antibakteriális tulajdonságainak javítására. Hasonló szerkezetű, n-oktadekánal töltött mikrokapszulákat készítettek és polivinil-alkohol gélbe helyezték az említett két cél elérése érdekében [80]. Ezek a vizsgálatok az ezüst nanorészecskék antibakteriális mechanizmusáról is összegyűjtöttek releváns rendelkezésre álló információkat. A látens hőtároló mikrorészecskék gombaellenes hatásának eléréséhez eddig általában illóolajokat használtak [81]. Tudomásunk szerint azonban az ezüst nanorészecskék gombaellenes hatását PCM kapszulákban nem vizsgálták, így az általam végzett munka újszerű vizsgálati területnek tekinthető, amely tovább folytatódik.

4.6.5 Ezüst nanorészecskéket tartalmazó kalcium-alginát-kókuszolaj mikrokapszulák összefoglalása, következtetések

A kalcium-alginát-kókuszolaj PCM mikrokapszulákat ismételt határfelületi koacervációs/térhálósítási eljárással állítottam elő. A teljesen biológiai-eredetű kalcium-alginát kókuszolaj PCM mikrokapszulák héját ezüst nanorészecskékkel funkcionizáltam, miután az ezüst nanorészecskéket ezüst-nitrát környezetbarát redukciójával állítottam elő. Az ezüst nanorészecskék nagyrészt fémes ezüsből álltak, kevés oxiddal, amit XPS mérésekkel igazoltam. A mikrokapszulák gravimetriás és DSC analízissel kimutatott rendkívül magas kókuszolaj-tartalma (> 80 m/m %) ezüst nanorészecskék jelenlétében is elérhető volt. A megfelelő magas fagyási és olvadási hőtároló kapacitás 83,6-85,6 J/g, illetve 89,7-92,6 J/g tartományban volt. A mikrokapszulák hőtároló képessége nem változott 200 fűtési és hűtési ciklus után, ami azt jelzi, hogy héjuk számos fázisváltási folyamat során képes ellenállni a térfogatváltozásnak. Az ezüst nanorészecskék héjba ágyazása nem csökkentette a mikrokapszulák PCM tartalmát. Az ezüst nanorészecskékkel töltött mikrokapszulák koncentrációfüggő oligodinamikus hatást képviseltek mind a baktériumokon mind a gombákon. A legmagasabb ezüst-koncentráció (1,3 m/m % a teljes kapszula tömegére vonatkoztatva) a Salmonella Typhimurium szerovariánssal és a három vizsgált gombatörzsszel szemben fejtett ki hatékony gátló hatást.

Tézisek

- tézis:** Kidolgoztam egy ciklikusan alkalmazott határfelületi koacervációs/térhálósítási módszert paraffin fázisváltó anyagot (PCM) tartalmazó, kétrétegű kalcium-alginát héjjal ellátott látens hőtároló mikrokapszulák előállítására. A kidolgozott módszer jelenleg is szabadalmi védeltséget élvez [64]. Az alkalmazott folyamatparaméterek hatását 3-szintű 3 faktoros Box-Behnken kísérleti tervezéssel és statisztikai értékeléssel vizsgáltam. Bizonyítottam, hogy a mikrokapszulák paraffintartalmát elsősorban a kalcium-klorid koncentrációja és az érintkeztetési idő befolyásolja, de a nátrium-alginát koncentráció is kulcsparaméter a folyamatban.
Az általam előállított kalcium-alginát-paraffin hőtároló kapszulák egységes méretűek, mag-héj szerkezetűek, nem porózus kétrétegű alginát bevonattal bírnak, és optimális paraméterek esetén maximum 48 m/m % paraffin tartalommal rendelkeznek. Termikus elemzéssel és az ismételt hőciklus tesztek alkalmazásával igazoltam az előállított mikrokapszulák szivárgás mentességét, jó termikus stabilitását és megfelelő mechanikai szilárdságát. [S1]
- tézis:** A kalcium-alginát-paraffin mikrokapszulák előállítása során a kis viszkozitású (14 mPas) helyett nagy viszkozitású (950 mPas) nátrium-alginátot felhasználva és a folyamatot Box-Behnken kísérlettervezéssel optimalizálva a hőtároló kapszulák maximális paraffintartalmát 81,5 m/m %-ra növeltem. Bebizonyítottam, hogy a nátrium-alginát viszkozitása az elérhető paraffin tartalom szempontjából döntő fontosságú, mivel a viszkozitásának jelentős növelése esetén lényegesen kisebb mennyiség is elegendő volt az oldatában lévő paraffin emulgeálásához. [S2]
- tézis:** A kifejlesztett kalcium-alginát héjba paraffin helyett kókuszolajat mikrokapszulázva környezetbarát, biológiai eredetű, biodegradábilis hőtároló mikrokapszulákat hoztam létre. A kapszulaképzéshez használt nagy viszkozitású nátrium-alginát lehetővé tette a paraffinhoz hasonlóan magas kókuszolaj PCM tartalom (81,1 m/m %) elérését a kapszulákban. A magas kókuszolaj-tartalmat a kioldásos módszer mellett, differenciális pásztázó kalorimetriával mért olvadási (84,7 J/g) és fagyási (84,5 J/g) látens hőkapacitás értékek mérésével is alátámasztottam. [S2]

4. **tézis:** A kidolgozott látens hőtároló mikrokapszulák laboratóriumi léptékű előállításának műveleti lépéseit továbbfejlesztettem és pilot léptékű méretig növeltem. A pilot léptékű előállítás során a PCM magok összetapadásának megakadályozására air-lift rendszerű keverővel ellátott pilot méretű csepegtető- és gélesítő berendezést fejlesztettem ki. A magrészeccskék gélesítő oldatba adagolására biztonságosan alkalmazható, Fix-Mix^(R) keverőelemeket tartalmazó pilot léptékű adagolórendszert alakítottam ki. A léptéknövelt szárításhoz fluidizált ágyas, kúpos betéttel ellátott szárítóberendezést adaptáltam.
5. **tézis:** A kalcium-alginát-kókuszolaj PCM mikrokapszulák héját ezüst nanorészeccskékkel funkcionizáltam, miután ezüst nanorészeccskéket az ezüst-nitrát környezetbarát redukciójával állítottam elő. A mikrokapszulák gravimetriás és DSC analízissel igazolt magas kókuszolaj-tartalma ezüst nanorészeccskék jelenlétében is elérhető volt. A mikrokapszulák hőtároló képessége 200 felfűtési-lehűtési ciklus után sem változott, ami igazolja a megfelelő termikus és mechanikai stabilitásukat. A legmagasabb ezüst-koncentráció (1,3 m/m % a teljes kapszula tömegére vonatkoztatva) alkalmazásával a vizsgált baktériummal és a három gombaterjesztéssel szemben hatékony antimikrobiális hatást állapítottam meg.

[S3]

New scientific results

1. I developed a repeated interfacial coacervation/crosslinking method to prepare latent heat storing microcapsules with calcium alginate double shell containing paraffin phase change material (PCM). The method is still under patent protection [64]. The influence of most important process parameters was studied by 3-level 3 factors Box-Behnken experimental design and statistical evaluation. I proved that the paraffin content was most substantially influenced by the calcium chloride concentration and the contact time, nevertheless, the sodium alginate concentration was also a key parameter. The calcium alginate-paraffin heat storing capsules had uniform size, core-shell structure, non-porous and double alginate shell and optimally maximum 48 m/m % paraffin content. The prepared microcapsules were leakage free and had good thermal stability and suitable mechanical strength confirmed by thermal analysis and repeated thermal cycling tests. [S1]
2. During the preparation of calcium alginate-paraffin microcapsules, the maximal paraffin content of heat storing capsules was increased to 81.5 m/m % by exchanging the sodium alginate of small viscosity (14 mPas) to that of high viscosity (950 mPas) and by optimising the process by Box-Behnken experimental design. I proved that the viscosity of sodium alginate has got of crucial importance regarding the paraffin content, since increasing the viscosity, substantially lower quantity of it was sufficient to emulsify the paraffin. [S2]
3. The developed method for paraffin microencapsulation was converted to coconut oil incorporation; hence, I prepared eco-friendly, of fully biological origin and biodegradable heat storing microcapsules. I used a high-viscosity sodium alginate for the capsule formation, which enabled to reach similarly high coconut oil PCM content (81.1 w/w %) to that of paraffin. The high PCM content was reflected in the heat storing capacity measured by both extraction method and differential scanning calorimetry which latter showed 84.7 J/g melting and 84.5 J/g freezing latent heat capacity values. [S2]
4. I improved and upscaled the preparation of latent heat storing microcapsules from laboratory to pilot scale. During pilot scale preparation, to prevent the coalescence of PCM cores, I developed a pilot prilling and gelation instrument with air-lift

mixing device. To add the core particles to the gelation solution, I developed a pilot dosing system with Fix-Mix® elements. To scale-up the drying of capsules, I adapted a drying chamber with a conic insert.

5. The shell of calcium alginate-coconut oil PCM microcapsules was functionalised by silver nanoparticles that were formed by the environmentally friendly reduction of silver nitrate. The high coconut oil content of microcapsules was achieved also in the presence of silver nanoparticles confirmed by gravimetry and DSC analysis. The heat storing capability of microcapsules did not change after 200 heating-cooling cycles, which confirmed their appropriate thermal and mechanical stability. The highest silver concentration (1.3 m/m % related to the capsule weight) exerted efficient antimicrobial effect against the studied bacterial and three fungal species. [S3]

Tézisek alapjául szolgáló közlemények

[S1] Németh, B., Németh, Á.S., Tóth, J., Fodor-Kardos, A., Gyenis, J., Feczko, T. Consolidated microcapsules with double alginate shell containing paraffin for latent heat storage. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 143 (2015) 397–405. **IF: 4,732, D1.**

[S2] Németh, B., Németh, S.Á., Ujhidy, A., Tóth, J., Trif, L., Gyenis, J., Feczko, T. Fully bio-originated latent heat storing calcium alginate microcapsules with high coconut oil loading. *Solar Energy*, 170 (2018) 405-414. **IF: 4,674, Q1.**

[S3] Németh, B., Németh, Á.S., Ujhidy, A., Tóth, J., Trif, L., Jankovics, H., Kriszt, B., Dobolyi, C., May, Z., Gyenis, J., Feczko, T.: Antimicrobial functionalization of Ca alginate-coconut oil latent heat storing microcapsules by Ag nanoparticles. *Int. J. Energy Res.* 44 (2020) 11998–12014. **IF: 5.164, Q1.**

Az értekezéshez kapcsolódó egyéb saját közlemények

[S4] Feczko, T., Kardos A. F., Németh, B., Trif, L., Gyenis, J. Microencapsulation of n-hexadecane phase change material by ethyl cellulose polymer. *Polym. Bull.* 71 (2014) 3289-3304. **IF: 1,438, Q2.**

[S5] Feczko, T., Trif, L., Németh, B., Horak, D. Silica-coated poly(glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate) beads containing organic phase change materials. *Thermochimica Acta*, 641 (2016) 24-28. **IF: 2,236, Q2.**

[S6] Németh, B., Ujhidy, A., Tóth, J., Gyenis, J., Feczko T.: Testing of microencapsulated phase-change heat storage in experimental model houses under winter weather conditions. *Build. Environ.* 204 (2021) 108119. **IF: 7,093, D1.**

[S7] Németh, B., Ujhidy, A., Tóth, J., Ferencz, M., Kurdi, R., Gyenis, J., Feczko T. Power consumption of model houses with and without PCM plaster lining using different heating methods. *Energy Build.* 284 (2023) 112845. **IF: 7,201, D1.**

Irodalomjegyzék

- [1] <https://zoldbusz.hu/files/NE2030.pdf>
- [2] da Cunha, J.P., Eames, P. Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials - A review. *Appl. Energy* 177 (2016) 227-238.
- [3] Fang, G., Tang, F., Cao, L. Preparation, thermal properties and applications of shape-stabilized thermal energy storage materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 40 (2014) 237-259.
- [4] Sarcinella A, Aguiar JLB, Frigione M. Physical Properties of an Eco-Sustainable, Form-Stable Phase Change Material Included in Aerial-Lime-Based Mortar Intended for Different Climates. *Materials* 15 (2022) 1192.
- [5] C.Y. Zhao, G.H. Zhang: Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): Fabrication, characterization and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 3813–3832.
- [6] Sarier, N., Onder, E. Organic phase change materials and their textile applications: an overview. *Thermochim. Acta*, 540 (2012) 7-60.
- [7] Delgado, M., Lázaro, A., Peñalosa, C., Zalba, B. Experimental analysis of the influence of microcapsule mass fraction on the thermal and rheological behavior of a PCM slurry. *Appl. Therm. Eng.* 63 (2014) 11-22.
- [8] Delgado, M., Lázaro, A., Mazo, J., Zalba, B. Review on phase change material emulsions and microencapsulated phase change material slurries: materials, heat transfer studies and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 253-273.
- [9] <https://www.szeretlekmagyarorszag.hu/multunk/regen-ez-volt-az-idealis-ido-a-jegverem-feltolteshez/>
- [10] Li, Y.Y., Zhang, X.L., Munyalo, J.M., Tian, Z., Ji, J. Preparation and thermophysical properties of low temperature composite phase change material octanoic-lauric acid/expanded graphite. *J. Mol. Liq.* 277 (2019) 577-583.
- [11] Pielichowska, K., Pielichowski, K. Phase change materials for thermal energy storage. *Prog. Mater. Sci.* 65 (2014) 67-123.

- [12] Sharma, A., Shukla, A., Chen, C.R., Wu, T.N. Development of phase change materials (PCMs) for low temperature energy storage applications. *Sustain. Energy Technol. Assess.* 7 (2014) 17–21.
- [13] Jeong, S.G., Chung, O., Yu, S. Improvement of the thermal properties of Bio-based PCM using exfoliated graphite nanoplatelets. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 117 (2013) 87-92.
- [14] Kang, Y., Jeong, S.G., Wi, S. Energy efficient Bio-based PCM with silica fume composites to apply in concrete for energy saving in buildings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 143 (2015) 430-434.
- [15] Liu, H., Wang, X., Wu, D. Innovative design of microencapsulated phase change materials for thermal energy storage and versatile applications: a review. *Sustain. Energy Fuels* 3 (2019) 1091-1149.
- [16] Amaral, C., Pinto, S. C., Silva, T., Mohseni, F., Amaral, J. S., Amaral, V. S., Vicente, R. Development of polyurethane foam incorporating phase change material for thermal energy storage. *J. Energy Storage* 28 (2020) 101177.
- [17] Joseph, M., & Sajith, V. An investigation on heat transfer performance of polystyrene encapsulated n-octadecane based nanofluid in square channel. *Appl. Therm. Eng.* 147 (2019) 756-769.
- [18] De Santis, R., Ambrogi, V., Carfagna, C., Ambrosio, L., Nicolais, L. Effect of microencapsulated phase change materials on the thermo-mechanical properties of poly (methyl-methacrylate) based biomaterials. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 17 (2006) 1219-1226.
- [19] Qiu, X., Song, G., Chu, X., Li, X., Tang, G. Preparation, thermal properties and thermal reliabilities of microencapsulated n-octadecane with acrylic-based polymer shells for thermal energy storage. *Thermochim. Acta* 551 (2013) 136-144.
- [20] Konuklu, Y., Paksoy, H. O. The preparation and characterization of chitosan–gelatin microcapsules and microcomposites with fatty acids as thermal energy storage materials. *Energy Technol.* 3 (2015) 503-508.

- [21] Feczko, T., Trif, L., Németh, B., Horak, D. Silica-coated poly(glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate) beads containing organic phase change materials. *Thermochim. Acta* 641 (2016) 24-28.
- [22] Basal, G., Deveci, S.S., Yalcin, D., Bayraktar, O. Properties of n-Eicosane-Loaded Silk Fibroin-Chitosan Microcapsules. *J. Appl. Polym. Sci.* 121 (2011) 1885-1889.
- [23] Irani, F., Ranjbar, Z., Moradian, S., Jannesari, A. Microencapsulation of n-heptadecane phase change material with starch shell. *Prog. Org. Coat.* 113 (2017) 31-38.
- [24] Mert, H.H., Mere, H.H., Mert, E.H., Ocak, H., Mert, M.S. Cellulose nanocrystals supported-PolyHIPE foams for low-temperature latent heat storage applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 139 (2022) 51785.
- [25] Wang, J.P., Zhang, X.X., Wang, X.C. Preparation, characterization and permeation kinetics description of calcium alginate macro-capsules containing shape-stabilize phase change materials. *Renew. Energy.* 36 (2011) 2984-2991.
- [26] Doderò, A., Pianella, L., Vicini, S., Alloisio, M., Ottonelli, M., Castellano, M. Alginate-based hydrogels prepared via ionic gelation: An experimental design approach to predict the crosslinking degree. *Eur. Polym. J.* 118 (2019) 586-594.
- [27] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f8/Sanc0063_-_Flickr_-_NOAA_Photo_Library.jpg
- [28] Eiselt, P., Yeh, J., Latvala, R.K., Shea, L.D., Mooney D.J. Porous carriers for biomedical applications based on alginate hydrogels. *Biomaterials.* 21 (2000) 1921-1927.
- [29] Lan, X.Z., Tan, Z.C., Shi, Q., Yang, C.G. A novel gelling method for stabilization of phase change material $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ with sodium alginate grafted sodium acrylate. *Thermochim. Acta.* 463 (2007) 18-20.
- [30] Li, W., Zhang, R., Jiang, N., Tang, X.F., Shi, H.F., Zhang, X.X., Zhang, Y., Dong, L., Zhang, N. Composite macrocapsule of phase change materials/expanded graphite for thermal energy storage. *Energy.* 57 (2013) 607-614.
- [31] Liang, W.G., Yang, C., Wen, G.Q., Wang, W., Ju, X.J., Xie, R., Chu, L.Y. A facile and controllable method to encapsulate phase change materials with non-toxic and biocompatible chemicals. *Appl. Therm. Eng.* 70 (2014) 817-826.

- [32] Chen, Z., Dai, X. Paraffin phase change energy storage materials and preparation method thereof. 2012. WO2012075747.
- [33] Tóth, J; Németh, B and Gyenis, J. Formation of Microcapsulated Aluminium Potassium Sulfate Dodecahydrate by Phase Separation Method. *Period. Polytech. Chem. Eng.* 59 (2015) 201-205.
- [34] Malekipirbazari, M., Sadrameli, S. M., Dorkoosh, F., Sharifi, H. Synthetic and physical characterization of phase change materials microencapsulated by complex coacervation for thermal energy storage applications. *International journal of energy research.* 38 (2014) 1492-1500.
- [35] Methaapanon, R., Kornbongkotmas, S., Ataboonwongse, C. Soottitantawat, A. Microencapsulation of n-octadecane and methyl palmitate phase change materials in silica by spray drying process. *Powder Technol.* 361 (2020) 910-916.
- [36] Paulo, B. B., Andreola, K., Taranto, O., Ferreira, A. D., & Prata, A. S. Coating approach for a phase change material (PCM). *Powder Technol.* 341 (2019) 147-156.
- [37] Feczko, T., Kardos A. F., Németh, B., Trif, L., Gyenis, J. Microencapsulation of n-hexadecane phase change material by ethyl cellulose polymer. *Polym. Bull.* 71 (2014) 3289-3304.
- [38] Miloudia, R and Zerrouki, D. Encapsulation of phase change materials with alginate modified by nanostructured sodium carbonate and silicate. *Iran. Polym. J.* 29 (2020) 543-550.
- [39] Wang, L. Y., Tsai, P. S., Yang, Y. M. Preparation of silica microspheres encapsulating phase-change material by sol-gel method in O/W emulsion. *J. Microencaps.* 23 (2006) 3-14.
- [40] Lone, S., Lee, H. M., Kim, G. M., Koh, W. G., Cheong, I. W. Facile and highly efficient microencapsulation of a phase change material using tubular microfluidics. *Colloid. Surf. A* 422 (2013) 61-67.
- [41] Shi, J., Wu, X., Sun, R., Ban, B., Li, J., Chen, J. Nano-encapsulated phase change materials prepared by one-step interfacial polymerization for thermal energy storage. *Mater. Chem. Phys.*, 231 (2019) 244-251.

- [42] Borreguero, A. M., Carmona, M., Sanchez, M. L., Valverde, J. L., Rodriguez, J. F. Improvement of the thermal behaviour of gypsum blocks by the incorporation of microcapsules containing PCMS obtained by suspension polymerization with an optimal core/coating mass ratio. *Appl. Therm. Eng.* 30 (2010) 1164-1169.
- [43] Zhang, Z., Zhang, Z., Chang, T., Wang, J., Wang, X., Zhou, G. Phase change material microcapsules with melamine resin shell via cellulose nanocrystal stabilized Pickering emulsion in-situ polymerization. *Chem. Eng. J.* 428 (2022) 131164.
- [45] Konuklu, Y., Paksoy, H.O., Unal, M., Konuklu, S., 2014. Microencapsulation of a fatty acid with Poly(melamine-urea-formaldehyde). *Energ. Convers. Manage.* 80, 382–390.
- [45] Konuklu, Y., Unal, M., Paksoy, H.O. Microencapsulation of caprylic acid with different wall materials as phase change material for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 120 (2014) 536–542.
- [46] Konuklu, Y., Paksoy, H.O. Polystyrene-based caprylic acid microencapsulation for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 159 (2017) 235-242.
- [47] Doguscu, D.K., Altintas, A., Sari, A., Alkan, C. Polystyrene microcapsules with palmitic-capric acid eutectic mixture as building thermal energy storage materials. *Energ. Buildings.* 150 (2017) 376-382.
- [48] Cao, L., Tang, F., Fang, G. Preparation and characteristics of microencapsulated palmitic acid with TiO₂ shell as shape-stabilized thermal energy storage materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 123 (2014) 183-188.
- [49] Fang, X., Hao, P., Song, B., Tuan, C.C., Wong, C.P., Yu, Z.T., 2017. Form-stable phase change material embedded with chitosan-derived carbon aerogel. *Mater. Letters.* 195, 79–81.
- [50] Liu, H., Wang, X.D., Wu, D.Z., Ji, S.F. Morphology-controlled synthesis of microencapsulated phase change materials with TiO₂ shell for thermal energy harvesting and temperature regulation. *Energy.* 172 (2019) 599-617.
- [51] Li, F., Wang, X., Wu, D. Fabrication of multifunctional microcapsules containing n-eicosane core and zinc oxide shell for low-temperature energy storage, photocatalysis, and antibiosis. *Energy Convers. Manag.* 106 (2015) 873-885.

- [52] Shao, Y., Wu, C., Wu, T., Yuan, C., Chen, S., Ding, T., Ye, X., Hu, Y. Green synthesis of sodium alginate-silver nanoparticles and their antibacterial activity. *Int. J. Biol. Macromol.* 111 (2018) 1281-1292.
- [53] Dimitrijević, P.S., Kamberović, Z.J., Korać, M.S., Anđić, Z.M., Dimitrijević, S.B., Vuković, N.S. Influence of reducing agents and surfactants on size and shape of silver fine powder particles. *Metall. Mater. Eng.* 20 (2014) 73-87.
- [54] Lengert, E., Saveleva, M., Abalymov, A., Atkin, V., Wuytens, P.C., Kamyshinsky, R., Vasiliev, A.L., Gorin, D.A., Sukhorukov, G.B., Skirtach, A.G., Parakhonskiy, B. Silver alginate hydrogel micro- and nanocontainers for theranostics: synthesis, encapsulation, remote release, and detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 21949–21958.
- [55] Gao, C., An, Q.D., Xiao, Z., Zhai, S., Zhai, B., Shi, Z. Highly recyclable Ag NPs/alginate composite beads prepared via one-pot encapsulation method for efficient continuous reduction of p-nitrophenol. *New J. Chem.* 41 (2017) 13327-13335.
- [56] Otari, S.V., Patil, R.M., Waghmare, S.R., Ghosha, S.J., Pawar, S.H. A novel microbial synthesis of catalytically active Ag–alginate biohydrogel and its antimicrobial activity. *Dalton Trans.* 42 (2013) 9966-9975.
- [57] Narayanan, K.B., Han, S.S. Dual-crosslinked poly(vinyl alcohol)/sodium alginate/silver nanocomposite beads – A promising antimicrobial material. *Food Chem.* 234 (2017) 103-110.
- [58] Lin, S., Huang, R., Cheng, Y., Liu, J., Lau, B.L.T., Wiesner, M.R. Silver nanoparticle-alginate composite beads for point-of-use drinking water disinfection. *Water Res.* 4 (2013) 3959-3965.
- [59] Sari, A., Karaipekli, A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of capric acid/expanded perlite composite for thermal energy storage. *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 459–464.
- [60] Belloc, F., Dumain, P., Boisseau, M.R., Jalloustre, C., Reiffers, Y., Bernard, P., Lacombe, F. A flow cytometric method using Hoechst 33342 and propidium iodide for simultaneous cell cycle analysis and apoptosis determination in unfixed cells. *Cytometry* 17 (1994) 59-65.

- [61] Wu, D., Zhao, J., Zhang, L., Wu, Q., Yang, Y. Lanthanum adsorption using iron oxide loaded calcium alginate beads. *Hydrometallurgy* 101 (2010) 76–83.
- [62] Sánchez-Silva, L., Rodríguez, J.F., Romero, A., Borreguero, A.M., Carmona, M., Sánchez, P. Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerisation. *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 216–222.
- [63] Khedache, S., Makhlouf, S., Djefel, D., Lefebvre, G., Royon, L. Preparation of composite paraffin / mineral powder as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage, The 3rd International Seminar on New and Renewable Energies. Ghardad'a, (2014) B19.
- [64] Feczko, T., Fodorné Kardos, A., Gyenis, J., Német, B.L., Szemesné Németh, Á., Tóth, J. Kongruens fázisváltást biztosító hőtároló mikrokapszulák, eljárás előállításukra és alkalmazásuk. (2018) P1400593.
- [65] Ferraria, A.M., Carapeto, A.P., Botelho do Rego, A.M. X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited. *Vacuum* 86 (2012) 1988-1991.
- [66] Daemi, H., Barikani, M. Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles. *Sci. Iran. F.* 19 (2012) 2023–2028.
- [67] Nastaj, J., Przewłocka, A., Rajkowska-Myśliwiec, M. Biosorption of Ni(II), Pb(II) and Zn(II) on calcium alginate beads: equilibrium, kinetic and mechanism studies. *Pol. J. Chem. Technol.* 18 (2016) 81—87.
- [68] van Hoogmoed, C.G., Busscher, H.J., de Vos, P. Fourier transform infrared spectroscopy studies of alginate–PLL capsules with varying compositions. *J. Biomed. Mater. Res. A* 67 (2003) 172-178.
- [69] Marina, A.M., Wan Rosli, W.I., Noorhidayah, M. Rapid quantification of free fatty acids in virgin coconut oil by FTIR spectroscopy. *Malays. Appl. Biol.* 44 (2015) 45-49.
- [70] Che Man, Y.B., Rohman, A. Analysis of Canola Oil in Virgin Coconut Oil Using FTIR Spectroscopy and Chemometrics. *J. Food Pharm. Sci.* 1 (2013) 5-9.
- [71] Rohman, A. Infrared spectroscopy for quantitative analysis and oil parameters of olive oil and virgin coconut oil: A review. *Int. J. Food Prop.* 20 (2017) 1447-1456.

- [72] Konuklu, Y., Erzin, F. Preparation of pentadecane/poly(melamine-urea-formaldehyde) microcapsules for thermal energy storage applications. *Int. J. Energy Res.* 43 (2019) 6322-6326.
- [73] Larosa, C., Salerno, M., Silva de Lima, J., Meri, R.M., da Silva, M.F., de Carvalho, L.B., Converti, A. Characterisation of bare and tannase-loaded calcium alginate beads by microscopic, thermogravimetric, FTIR and XRD analyses. *Int. J. Biol. Macromol.* 115 (2018) 900–906.
- [74] Balcão, V.M., Santos, M.G., Martins, P.R., Chaud, M.V., de Oliveira Junior. J.M., Tubino, M., Vila, M.M.D.C. Development and Characterization of a Gel Formulation Integrating Microencapsulated Nitrofurazone. *Curr. Pharm. Biotechnol.* 14 (2013) 1036-1047.
- [75] Zhao, W., Qi, Y., Wang, Y., Xue, Y., Xu, P., Li, Z., Li, Q. Morphology and Thermal Properties of Calcium Alginate/Reduced Graphene Oxide Composites. *Polymers* 10 (2018) 990.
- [76] Jayadasa, N.H., Nair, K.P. Coconut oil as base oil for industrial lubricants-evaluation and modification of thermal, oxidative and low temperature properties. *Tribol. Int.* 39 (2006) 873–878.
- [77] Jayadas, N.H. Evaluation of the oxidative properties of vegetable oils as base stocks for industrial lubricants using spectroscopic and thermogravimetric analyses. *J. Synth. Lubr.* 25 (2008) 105–113.
- [78] Al-Shannaq, R., Kurdi, J., Al-Muhtaseb, S., Farid, M. Innovative method of metal coating of microcapsules containing phase change materials. *Sol. Energy* 129 (2016) 54-64.
- [79] Zhang, X., Wang, X., Wu, D. Design and synthesis of multifunctional microencapsulated phase change materials with silver/silica double-layered shell for thermal energy storage, electrical conduction and antimicrobial effectiveness. *Energy* 111 (2016) 498-512.
- [80] Wang, H., Li, Y., Zhao, L., Shi, X.H., Song, G.L., Tang, G.Y. A facile approach to synthesize microencapsulated phase change materials embedded with silver nanoparticle

for both thermal energy storage and antimicrobial purpose. *Energy* 158 (2018) 1052-1059.

[81] Scacchetti, F.A.P., Pinto, E., Soares, G.M.B. Functionalization and characterization of cotton with phase change materials and thyme oil encapsulated in beta-cyclodextrins. *Prog. Org. Coat.* 107 (2017) 64-74.

Köszönetnyilvánítás

Hálával és köszönettel tartozom Témavezetőmnek Dr. Feczko Tivadarnak, hogy a kutatómunka során folyamatos iránymutatást adott, kérdéseimre mindig készséggel válaszolt, szívesen fogadott, ha a munkámmal kapcsolatban segítségre volt szükségem és lehetővé tette számomra a kutatói szabadság megélését. Különösen köszönöm neki végtelen türelmét, melyet velem szemben tanúsított, amikor lassabban haladtam előre vagy makacs voltam.

Köszönettel tartozom Dr. Tóth Juditnak, akihez bármilyen problémával fordulhattam, akitől mindig biztatást, pozitív útravalót kaptam.

Gyenis János Professzor Úrnak ezúton szeretném hálámat kifejezni az alapkutatásban nyújtott kimagasló szakmai iránymutatásáért, alapkutatási feladatim egyengetéséért.

Kiemelten köszönöm Dr. Ujhidy Aurélnak, hogy bevezetett a nagylaboratóriumok világába és legjobb tudása szerint nevelt engem, hogy vegyészként is megállhassam helyemet az üzemi környezetben.

Scheibelhoffer Miklós és Marácz József Urak segítettek elkészíteni azokat az egyedi kísérleti berendezéseket, amelyek nélkül megvalósíthatatlan lett volna a minőségi kutatómunka.

A munkám során önzetlen odaadással támogattak munkatársaim: Fodorné Kardos Andrea, Mirankó Mirella, Szemesné Dr. Németh Ágnes, Kovács Sándor és Trif László.

Köszönöm a Pannon Egyetem Bio-nanotechnológiai és Műszaki Kémiai Kutatóintézetének valamint a Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézetének, hogy a doktori disszertációm elkészítéséhez szükséges körülményeket biztosította számomra.

Ezúton szeretném kifejezni elismerésemet a Magyar Államnak, hogy az alábbi projekteken történő részvétellel lehetőségem volt dolgozni kutatásaimon:

TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0072, GINOP-2.2.1-15-2016-00010, VEKOP-2.3.2-16-2017-00013.

Végezetül, de nem utolsó sorban köszönöm Barátaim lelkesítő és buzdító szavait, valamint hálával tartozom Feleségemnek, Némethné Herczeg Eszternek és Családomnak, hogy támogattak ebben a nagy lélegzetvételű kihívásban.