

A tojáshéj jellemzése és adszorpciós tulajdonságai reaktív festék példáján keresztül

Rápó Eszter^{1,2}, Szabó Ábel³, Aradi László³ és Dr. Tonk Szende^{1*}

¹Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Kolozsvári Kar, 400193 Kolozsvár, Tordai u. 4, Románia (rapoeszter@gmail.com, [*tonk.szende@sapientia.ro](mailto:tonk.szende@sapientia.ro))

²Szent István Egyetem, Mezőgazdaság- és Környezettudományi Kar, Magyarország

³Lithosphere Fluid Research Lab, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, Magyarország

Bevezető

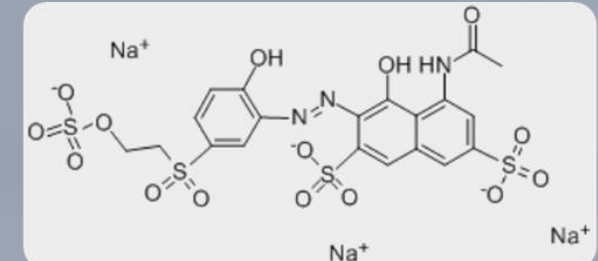
- A **World Water Development Report** 2015-ben azt nyilatkozta, hogy az elkövetkező 15 évben a Földön levő vizigény 55%-al fog megnövekedni, a jelenlegi tartalékokat tekintve 2030-ra a szükséges víz mennyiségének csupán 60%-a lesz elérhető (Park, 2015).
- A **Colour Index International** kiadványában, amelyet a Festékipari Társaság (Society of Dyers and Colourists) és a Festők Amerikai Egyesülete (American Association of Textile Chemists and Colorists) közösen adott ki, **10.000** különböző szintetizált festéknagyról tesz említést. **2014-ben 1,5 millió tonna színezéket gyártottak**, amelyek több, mint 50%-át a textilipar használja fel, ahol a gyártási folyamat során 1-10% színezék kerülhet ki a környezetbe (Forgács és mtsai., 2004; Elkady és mtsai., 2011).
- A **Remazol Brilliant Violet-5R** reaktív, azo-színezék, cellulóz alapú szálak festésére használják, ahol kovalens kötés alakul ki a szál és a színezék között. A színezékekkel való festés során megközelítőleg 10-50%-a a kezdeti koncentrációnak szennyvízként visszamarad és nem megfelelő kezelés esetén a környezetbe kerülhet (Vijayaraghavan és mtsai., 2009; Ramachandran és mtsai., 2011).
- A bioszorpció ígéretes módszer a tartós, biológiailag nehezen lebontható, vagy egyáltalán nem lebontható szerves vegyületek eltávolítására vizes közegből (Perei és mtsai., 2012).
- A tojáshéj porózus szerkezetének köszönhetően nagy fajlagos felülettel rendelkezik, ezért kiválóan alkalmazható adszorbensként. A tojáshéj szerkezete egyenletes és szemszert, egy tojás héja kb. **17.000** pórust tartalmaz, amelyek **95-97%-át** kalcium karbonát (CaCO₃) kristályok alkotják (Tsal és mtsai., 2006; Guru és Dash, 2014). Hevítés hatására a még porózusabb CaO-a alakul.

Célkitűzés

Szerves **Remazol Brilliant Violet-5R** festéknagytól eltávolítása mesterséges vizes oldatból háztartásból származó hulladék biomasza segítségével, amely egy alternatív, költséghatékonyabb lehetőség lenne az aktív szén helyettesítésére.

Anyag és módszer

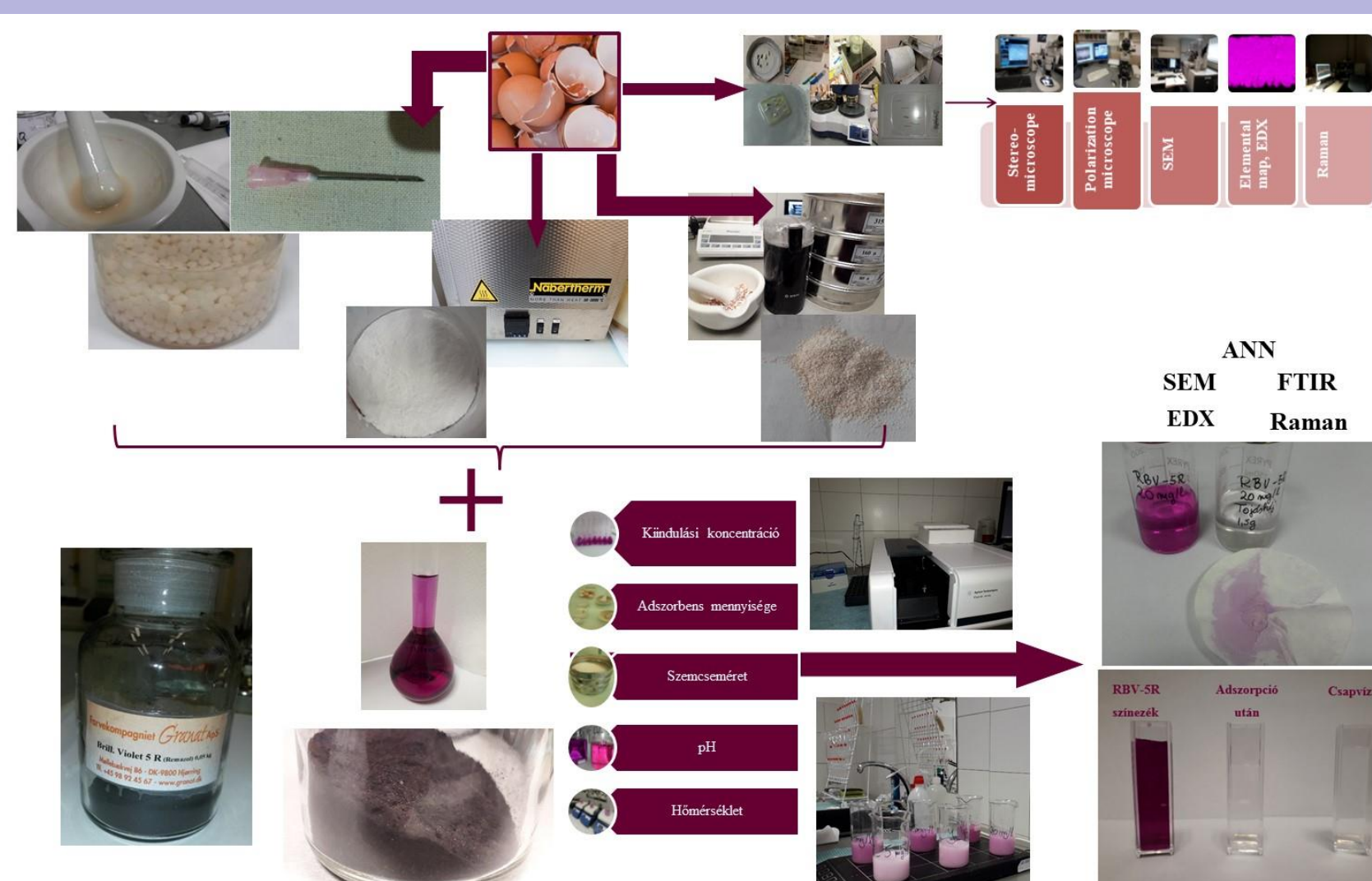
Remazol Brilliant Violet-5R reaktív, azo-színezéket (RBV-5R, C₂₀H₁₅N₃Na₂O₁₅S₄, 734.58g/mol) a DyStar (Granat Remazolfarver by Granat Farverkompagniet, Denmark) forgalmazójától vásároltuk és további tisztítás nélkül használtuk.



A RBV-5R színezék koncentrációját folyamatosan mértük Cary 60 UV-Vis spektrofotométerrel $\lambda_{max}=553$ nm hullámhosszon. Kalibrációs görbe kvantitatív mérési technikát alkalmaztunk (R²/n=0.9983/8).

A porított tojáshéjat 1000 °C-on 4 órát kalcináltuk.

A kísérlet folyamata képekben



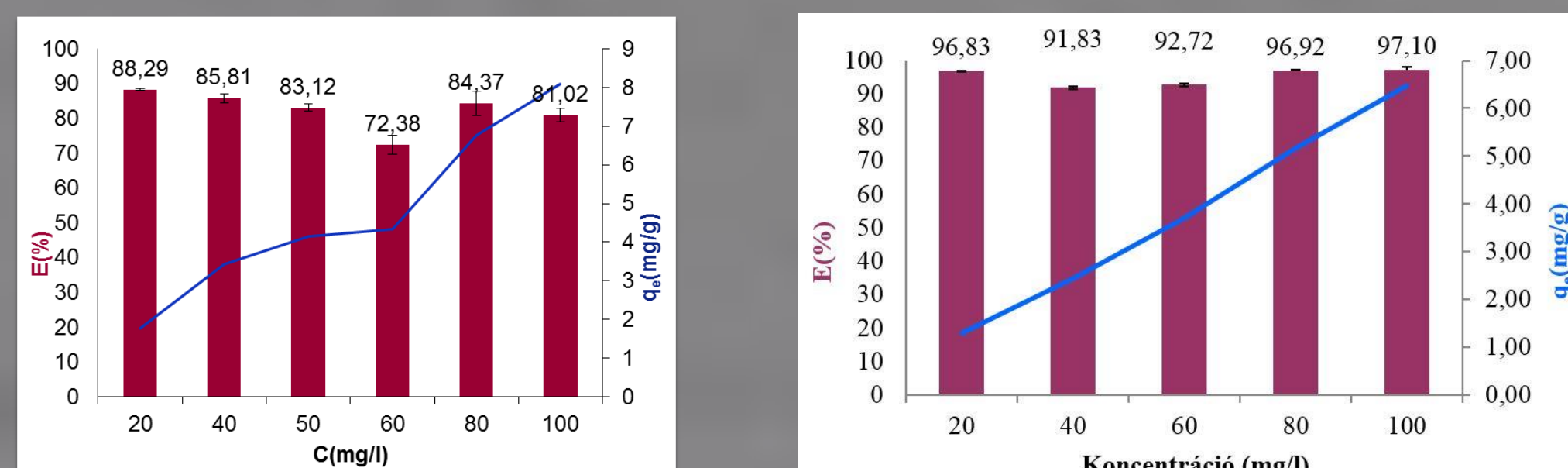
Megjelent tanulmányok

Rápó, E., Aradi, L.E., Szabó, Á., Posta, K., Szép, R., Tonk, Sz., 2020. Adsorption of Remazol Brilliant Violet-5R Textile Dye from Aqueous Solutions by Using Eggshell Waste Biosorbent. Sci. Rep. 10, 8385. IF: 3,998 <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65334-0>

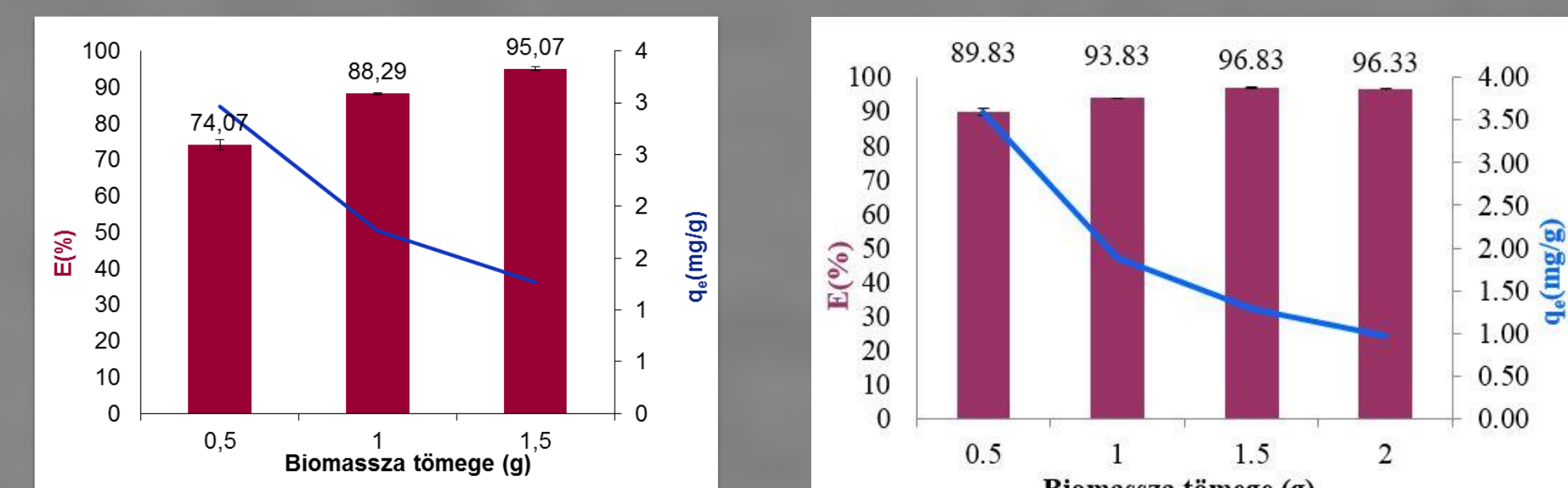
Rápó, E., Posta, K., Suciu, M., Szép, R., Tonk, Sz., 2019. Adsorptive Removal of Remazol Brilliant Violet-5R Dye from Aqueous Solutions using Calcined Eggshell as Biosorbent. Acta Chim. Slov. 66, 648–658. IF: 1,076 <https://doi.org/10.17344/acsi.2019.5079>

Eredmények

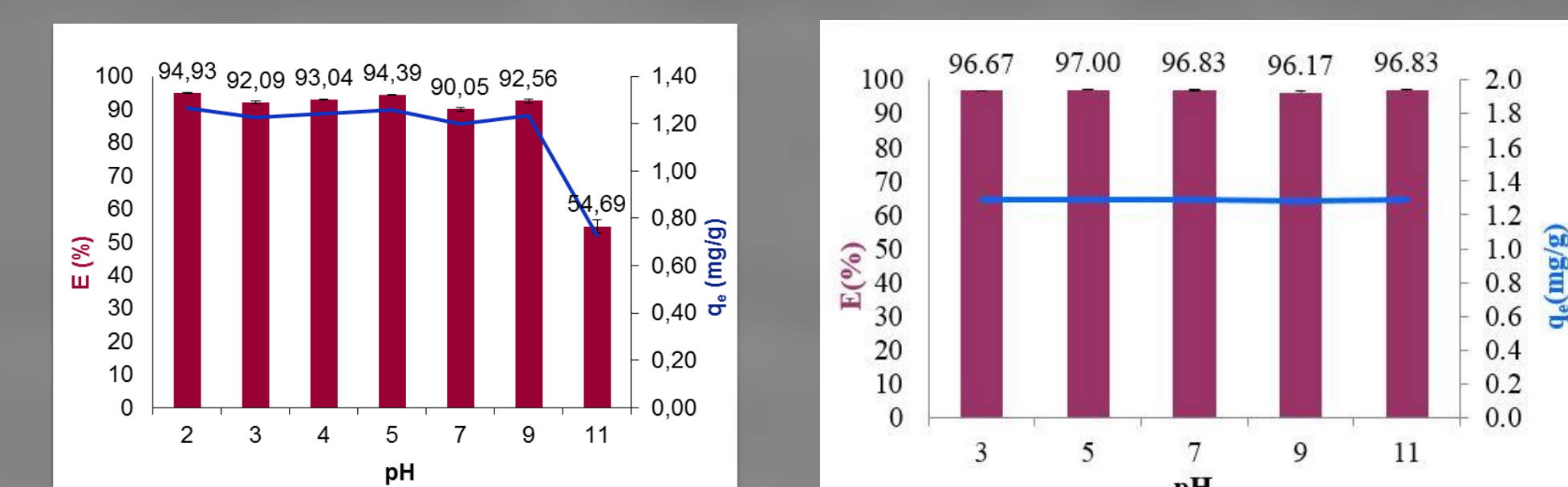
Kezeletlen és kalcinált tojáshéj kiindulási paramétereinek összehasonlítása



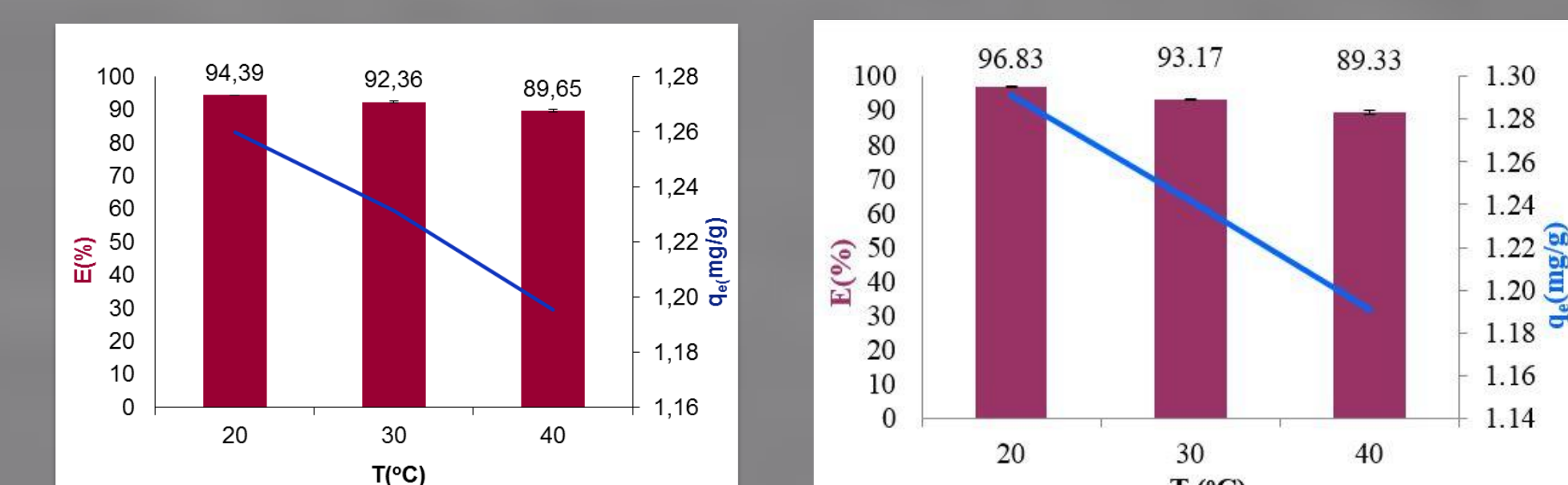
1. Ábra: Kiindulási festékkoncentráció hatása (1) a kezeletlen és (2) a kalcinált tojáshéjra (C₀=20-100 mg/l, 1 és 1,5 g biomasza, 160 µm, 700 rpm, pH=6,0±0,2, T=20±1 °C)



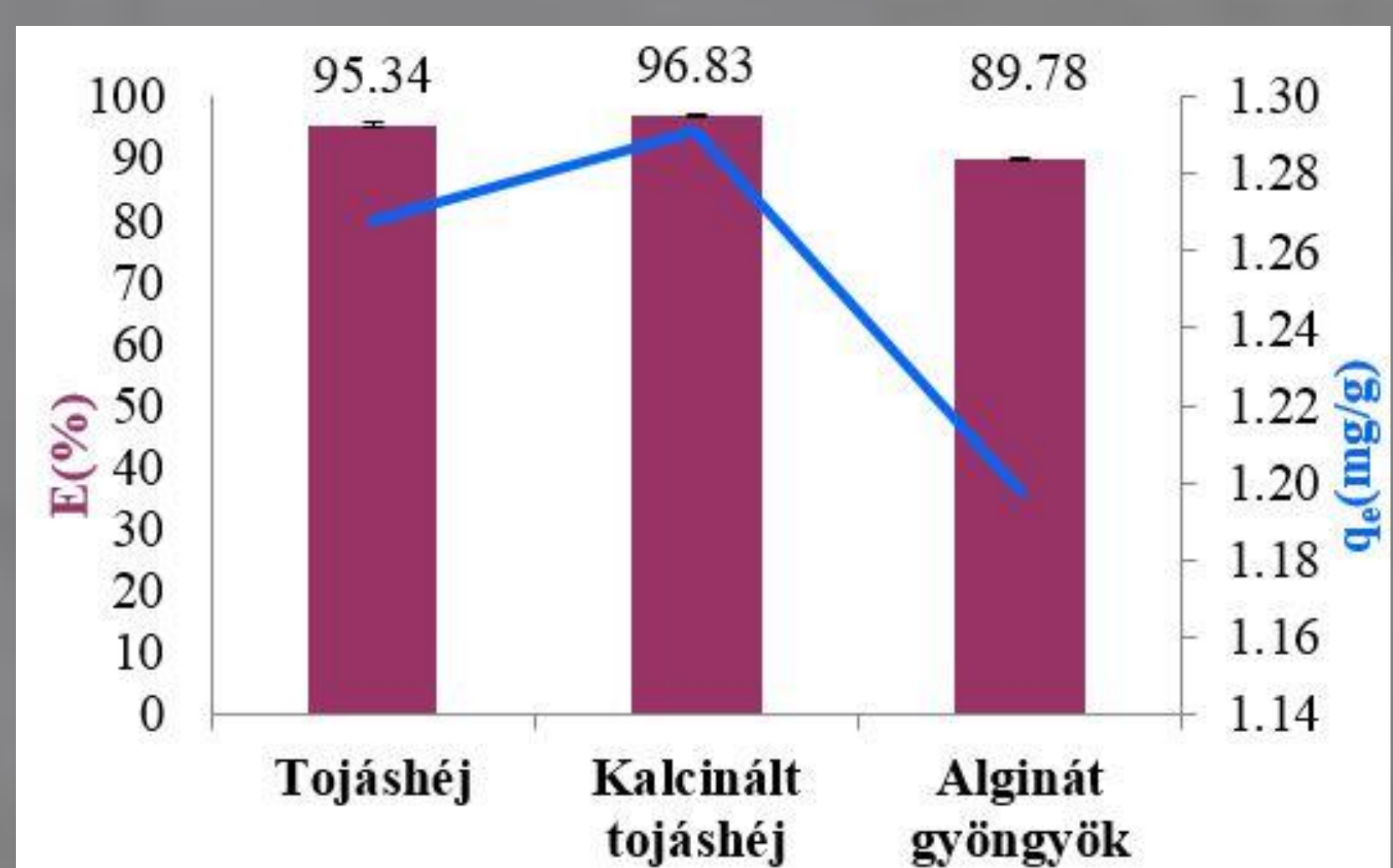
2. Ábra: A biomasza tömegének hatása (1) a kezeletlen és (2) a kalcinált tojáshéjra (C₀=20 mg/l, 160 µm, 700 rpm, pH=6,0±0,2, T=20±1 °C)



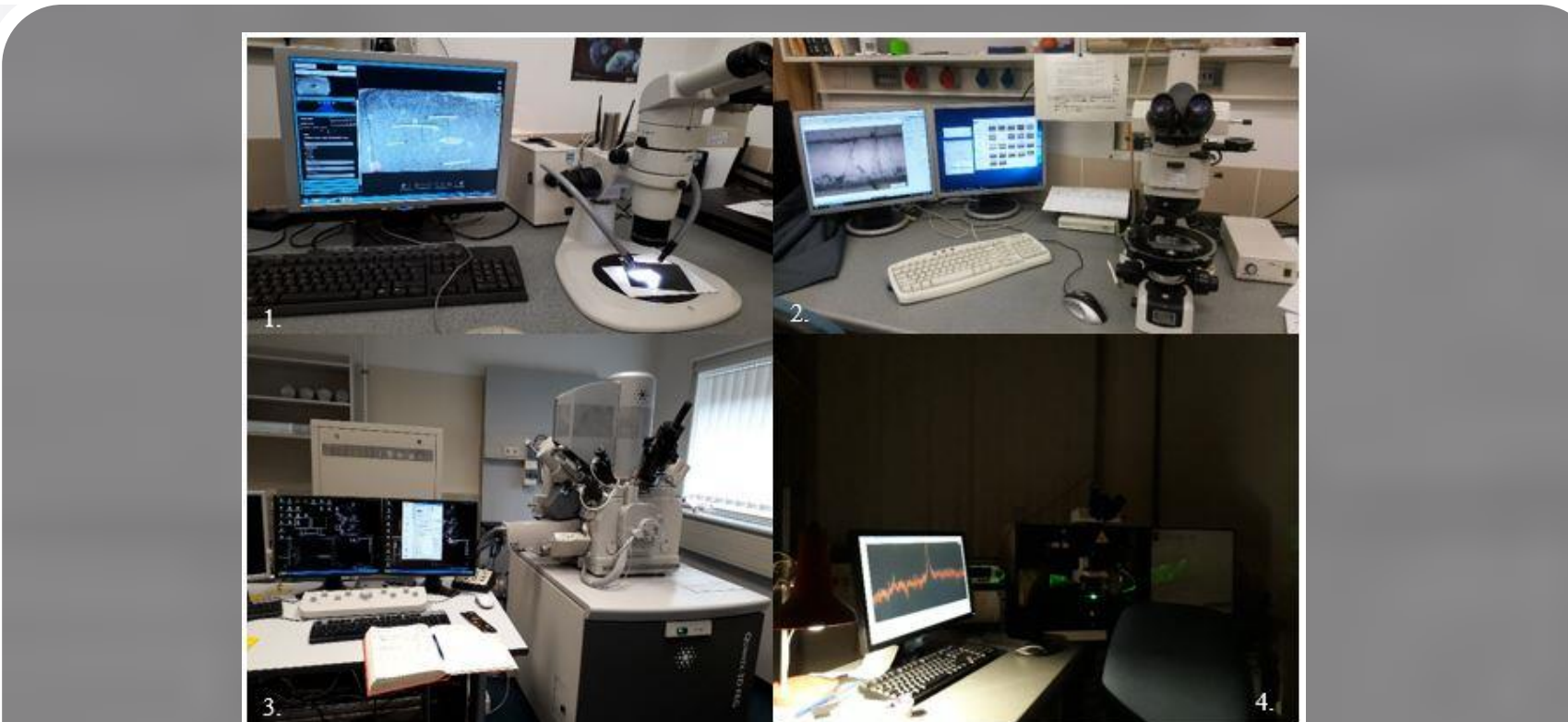
3. Ábra: Vizes közeg pH értékének hatása (1) a kezeletlen és (2) a kalcinált tojáshéjra (C₀=20 mg/l, 1,5 g biomasza, 160 µm, 700 rpm, T=20±1 °C)



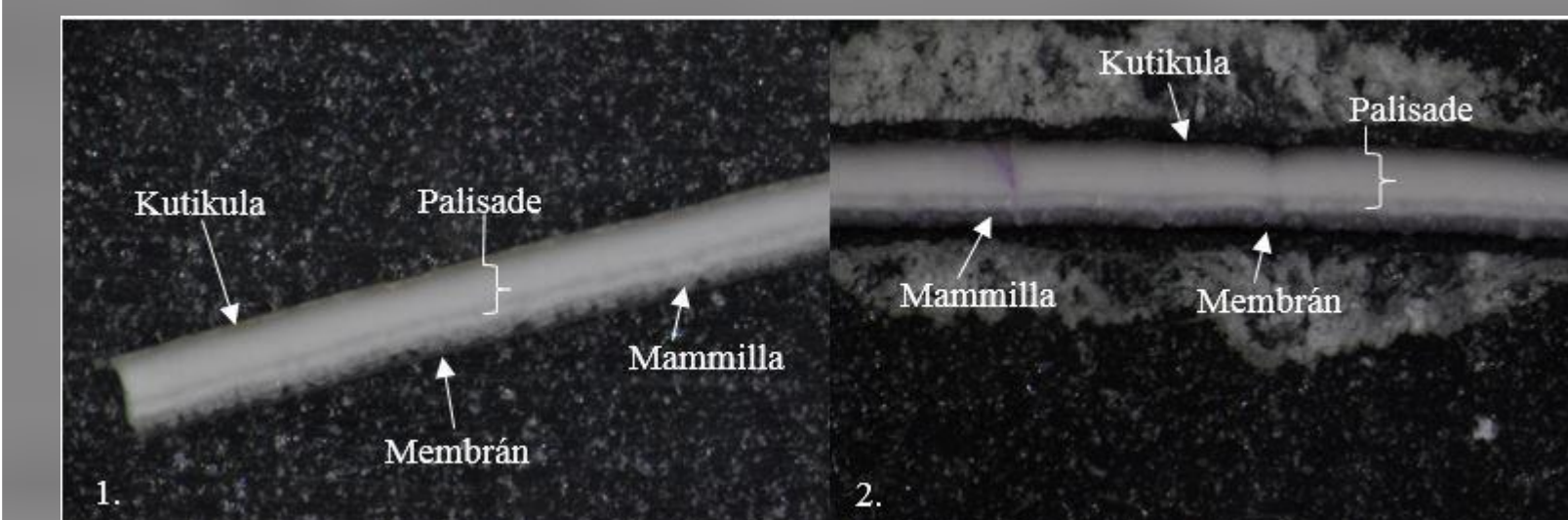
4. Ábra: Hőmérséklet hatása (1) a kezeletlen és (2) a kalcinált tojáshéjra (C₀=20 mg/l, 1,5 g biomasza, 160 µm, 700 rpm, pH=6,0±0,2)



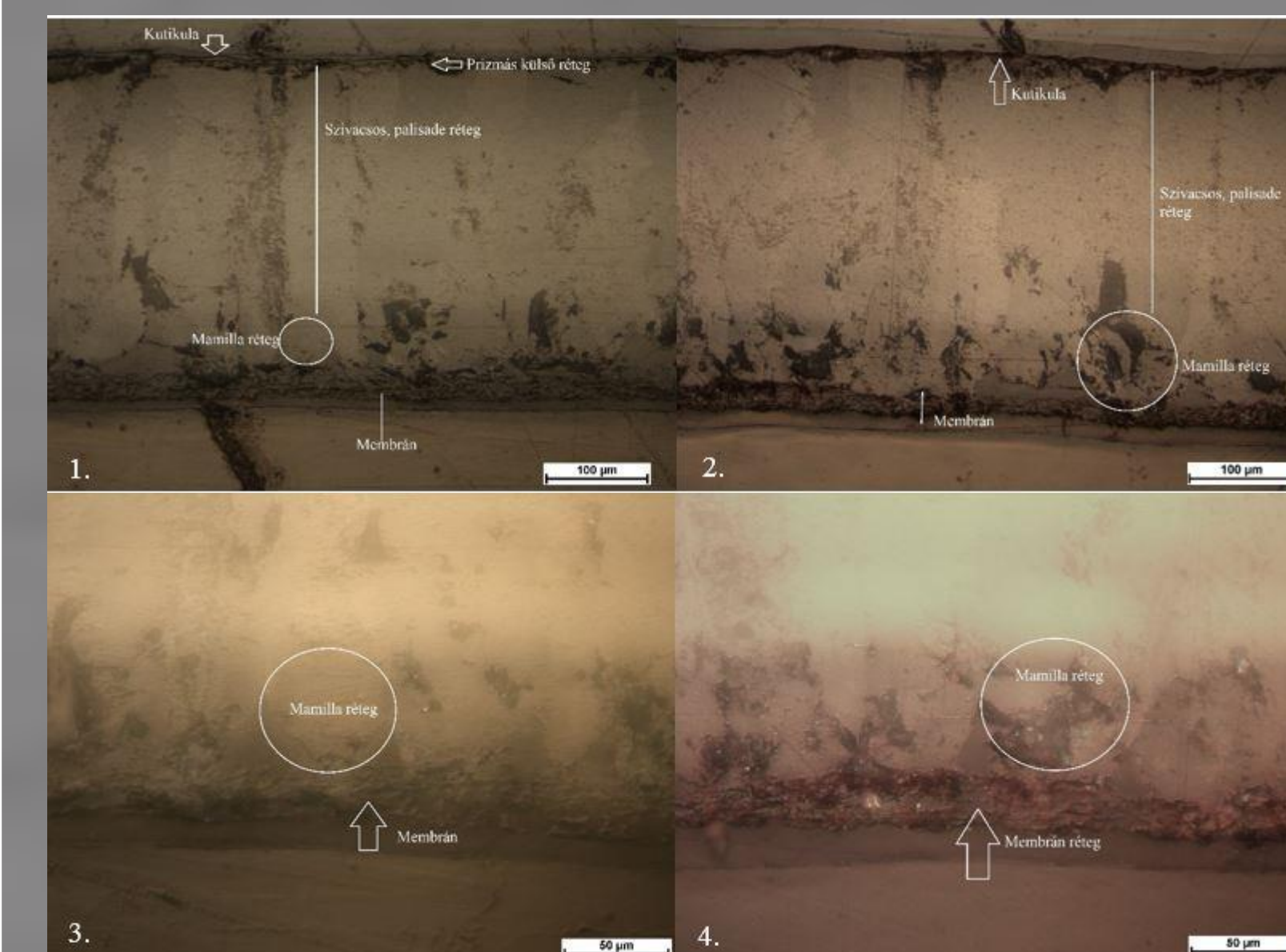
5. Ábra: ADSZORBENS hatása (C₀=20 mg/l, 1,5 g biomasza, 160 µm, 700 rpm, pH=6,0±0,2, T=20±1 °C)



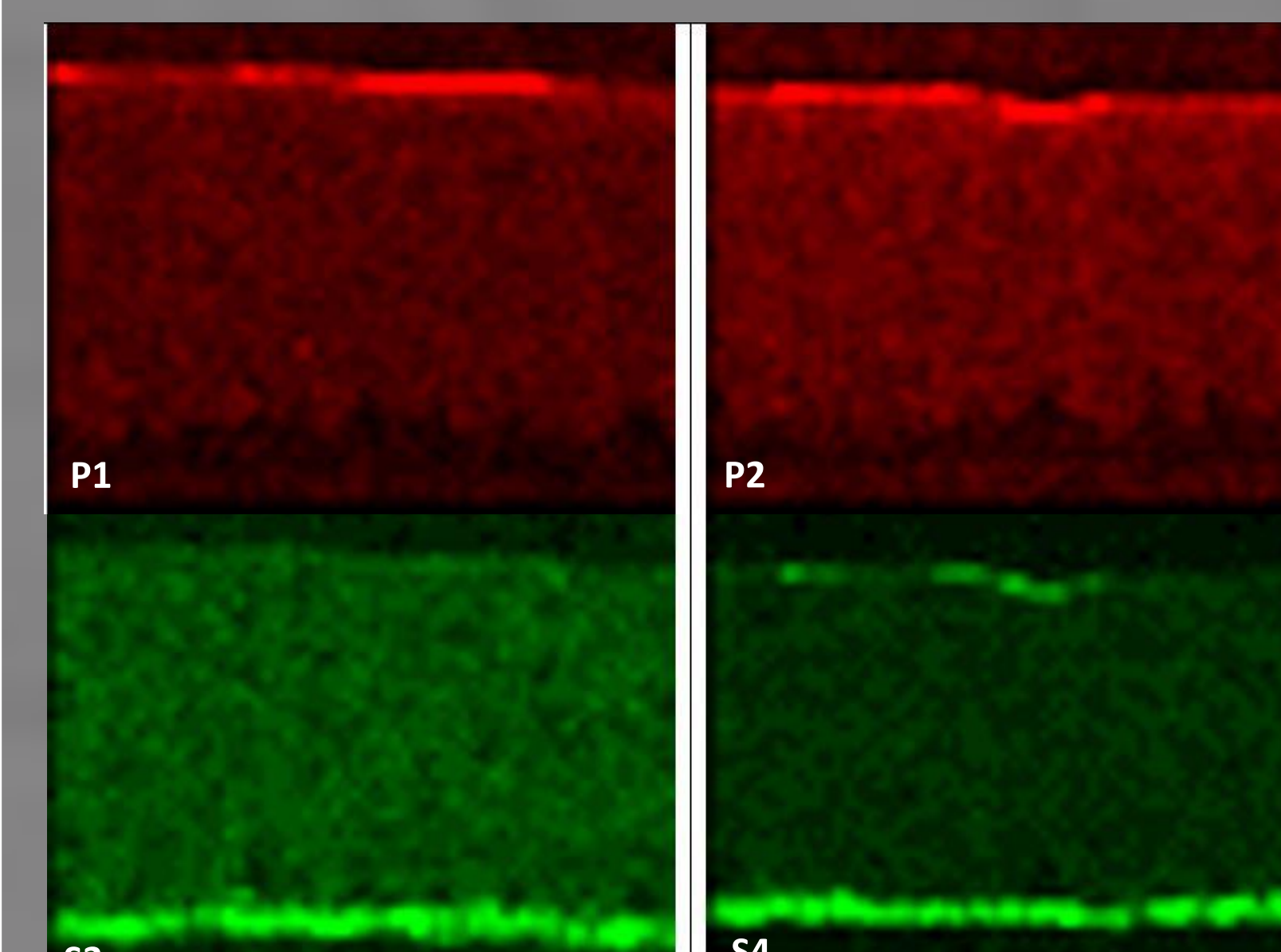
6. Ábra: (1) Sztereo- (2) polarizációs-mikroszkóp (3) SEM (4) Raman spektroszkóp



7. Ábra: Sztereo mikroszkóp felvételek az (1) előtt és (2) után.



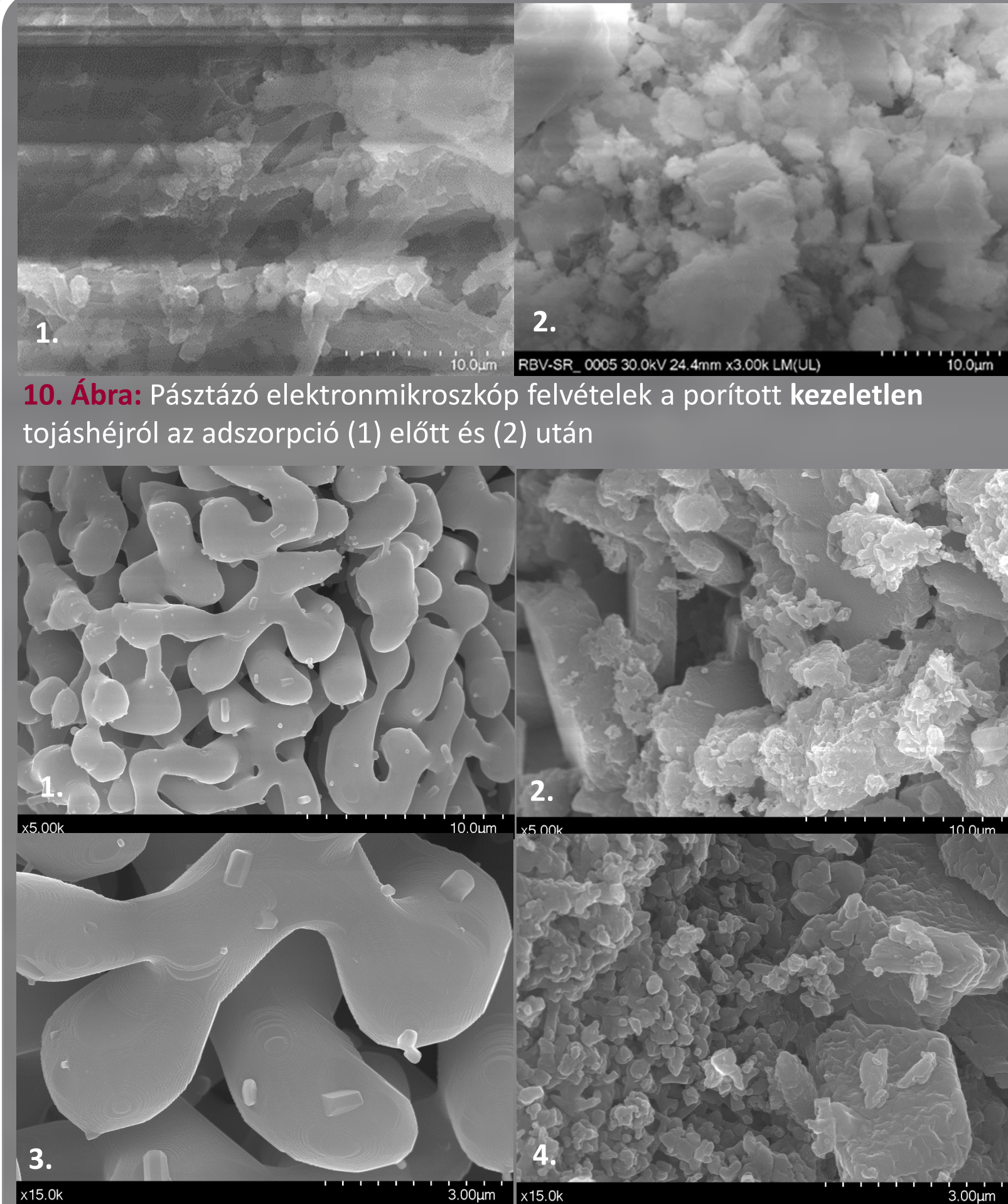
8. Ábra: Polarizációs mikroszkóp felvételek az (1, 3) előtt és (2, 4) után.



9. Ábra: Elemterkép a foszfor és kén tojáshéj szelvényen belüli eloszlására az adszorpció (P1, S3) előtt és (P2, S4) után.

1. Táblázat: EDX mérési eredmények a kontroll és festett tojáshéj rétegeire

	Membrán wt (%)		D. faktor (%)	Mammilla wt (%)		D. faktor (%)	Palisade wt (%)		D. faktor (%)	Kutikula wt (%)		D. faktor (%)
	K	F		K	F		K	F		K	F	
C	81.9	61.5	-24.9	18	15.7	-12.9	11.9	12.6	5.7	14.3	25.7	80.2
N	0	9.3	>	0	3.1	>	0	0	0	0	4.2	>
O	13.5	22.7	67.7	45.3	44.8	-1	47.5	47.6	0.2	47.7	41.7	-12.6
S	0	3.2	>	0.1	0.6	358.3	0	0	0	0	1	>
Ca	0	1.1	>	35.7	37.1	3.9	40.1	38.7	-3.4	35.6	28.1	-21.2
Cu	0	1	>	0	0	0	0	0	0	0	0.4	>



10. Ábra: Pásztázó elektronmikroszkóp felvételek a porított kezeletlen tojáshéjról az adszorpció (1) előtt és (2) után

11. Ábra: Pásztázó elektronmikroszkóp felvételek a porított kalcinált tojáshéjról az adszorpció (1, 3) előtt és (2, 4) után

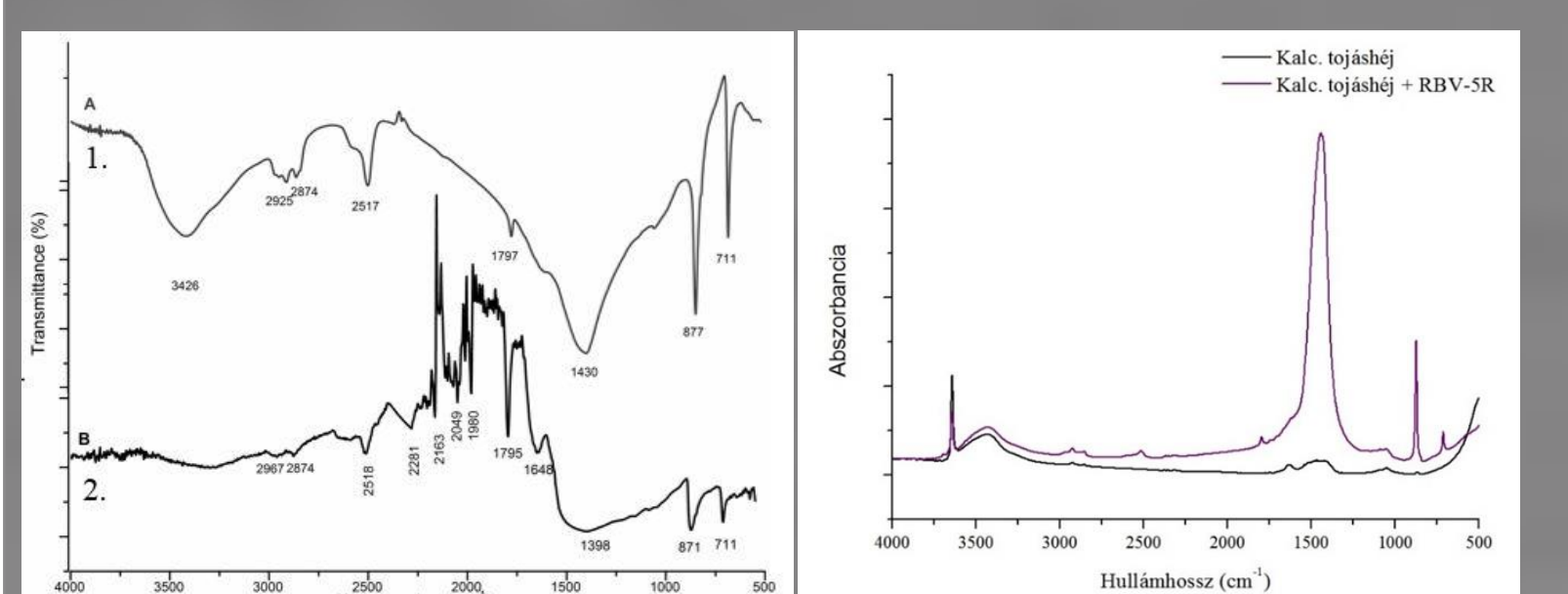
2. Táblázat: Kezeletlen, porított tojáshéj elemi összetétele, 17 mérés átlagai (C_{RBV-5R}= 100 mg/l, 160 µm)

	wt. (%) tojáshéj	wt. (%) tojáshéj + RBV-5R
C	23 ± 9	33.5 ± 2
N	0.3 ± 0.7	2.4 ± 5
O	44 ± 1	38 ± 11
S	0.2 ± 0.3	0.6 ± 0.8
Ca	29 ± 10	27 ± 13
Cu	0	0.08 ± 0.15

3. Táblázat: Kalcinált tojáshéj elemi összetétele, 17 mérés átlagai (C_{RBV-5R}= 100 mg/l, 160 µm)

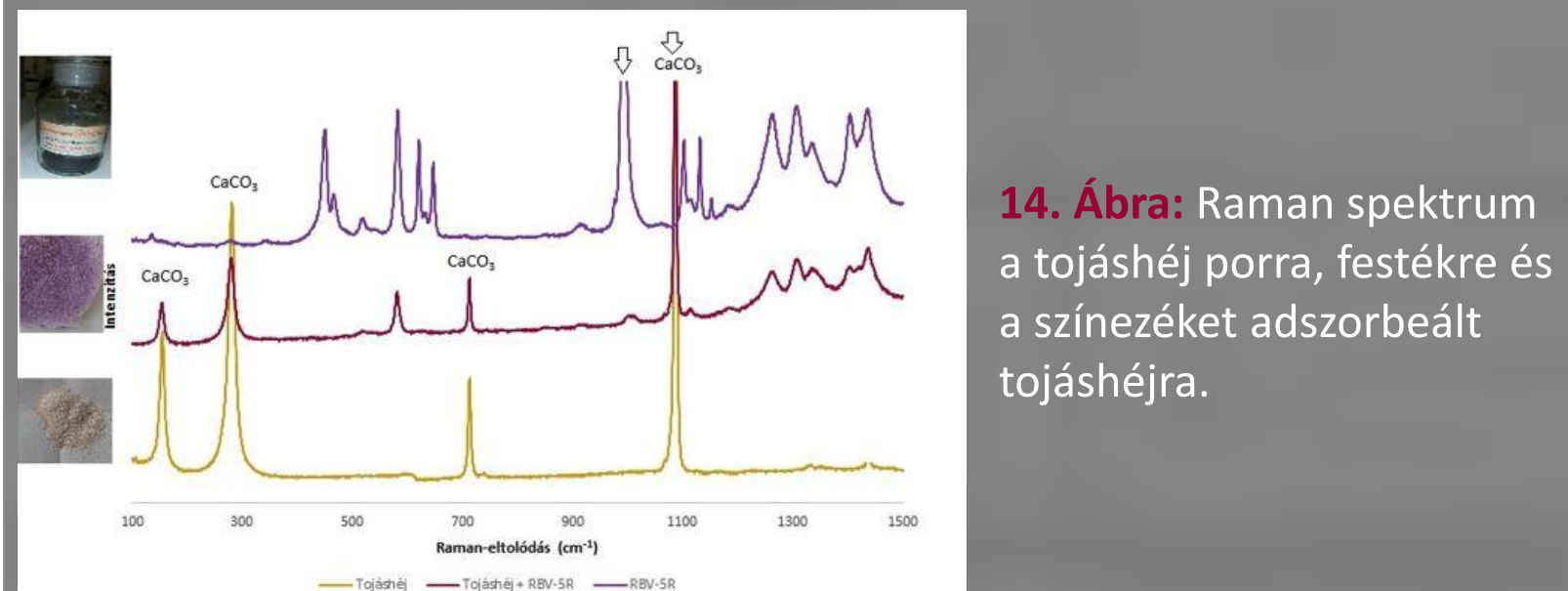
	Dúsulási faktor (%)
C	197.49
N	554.17
O	0.19
Mg	-11.84
Ca	-13.99

	wt. (%) tojáshéj	wt. (%) tojáshéj + RBV-5R
C	23 ± 9	33.5 ± 2
N	0.3 ± 0.7	2.4 ± 5
O	44 ± 1	38 ± 11
S	0.2 ± 0.3	0.6 ± 0.8
Ca	29 ± 10	27 ± 13
Cu	0	0.08 ± 0.15

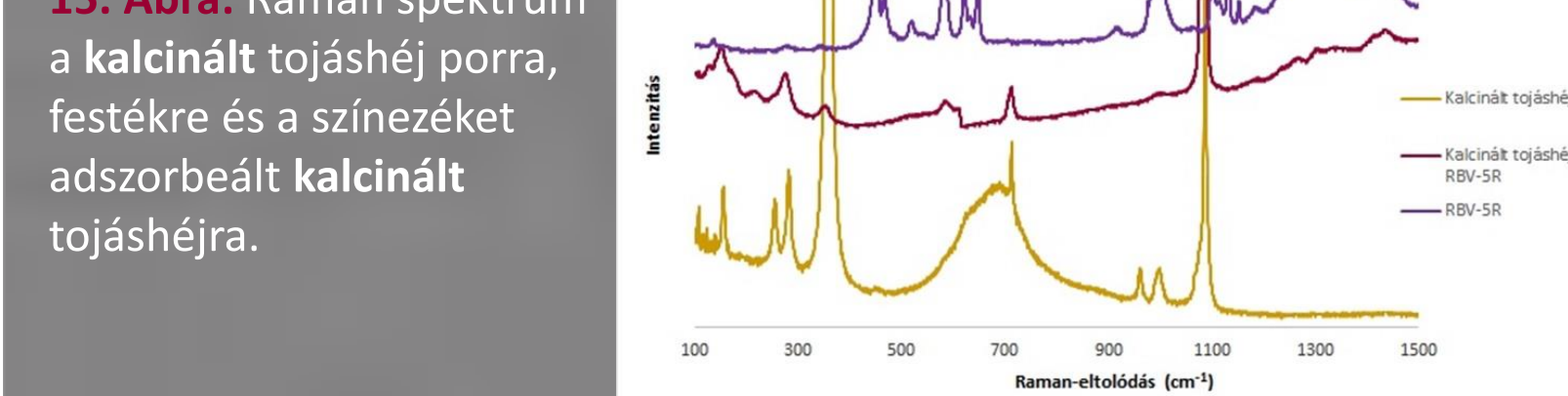


12. Ábra: FTIR spektrum (1) kontroll (2) 2 g/L RBV-5R színezéket adszorbeált tojáshéj esetén

13. Ábra: FTIR spektrum (1) kontroll (2) 2 g/L RBV-5R színezéket adszorbeált kalcinált tojáshéj esetén



14. Ábra: Raman spektrum a tojáshéj porra, festékre és a színezéket adszorbeált tojáshéjra.



15. Ábra: Raman spektrum a kalcinált tojáshéj porra, festékre és a színezéket adszorbeált kalcinált tojáshéjra.



16. Ábra: ANN érzékenységi sorrendje

Következtetések

- Vizsgálataink segítségével igazoltuk, hogy a szorpció egy lehetséges, alkalmazható módszer a RBV-5R színezékek mesterségesen szennyezett víz tisztítására, remedálására.
- Az alkalmazott tojáshéj, mint háztartásból/iparból származó hulladék hatékony szorbensnek bizonyult a ruhafesték eltávolítására.
- Bebizonyítottuk, hogy a színezék nem bomlik fény hatására, mivel a fotolitikus vizsgálatok negatív eredményt mutattak.
- A tojáshéj szerkezetének és elemi összetételének tanulmányozása során különböző nagyításokban eltérő mikroszkópokkal láthattuk, hogy a színezék megjelenik a tojáshéj kutikuláján, membrán részén és esetenként a mamillában és ritkábban, törések/repedések mentén a szivacsos palisade rétegben.
- Összehasonlítva a három biomaszt (kezeletlen tojás, kalcinált tojás, alginát gyöngybe ágyazott tojás) elmondható, hogy a kalcinált tojás héj esetén a leggyorsabb és legnagyobb hatékonyságú az adszorpció.
- A kalcinált és kezeletlen tojás héj porról készített SEM felvételek igazolják, hogy a színezék molekulái kitöltik a porózus szerkezetet.
- Az EDX mérések alapján elmondható, hogy S és a Cu megjelenése, a N mennyiségének növekedése, egyértelműen igazolja a tojás héj hulladék szorbens színezékmegkötő képességét.
- A FTIR és Raman spektroszkópiai mérésekkel igazoltuk a színezék jelenlétét tojás héjra az adszorpció után.
- A neurális hálózati modell (ANN- Artificial Neural Network) nagy pontossággal felállított egy érzékenységi sorrendet, azokról a változtatott paraméterekről, amelyek legnagyobb mértékben befolyásolják az adszorpciós folyamatot. A sorrend értelmében a kezdeti koncentráció értéke a legfontosabb paraméter, míg a hőmérséklet nem vagy csak nagyon kis mértékben befolyásoló paraméter.

Köszönetnyilvánítás

- Jelen kutatás a Márton Aron Szakkollégium és a Külügyminisztérium által meghirdetett Kutatói Ösztöndíj keretén belül valósult meg.
- Sapientia Hungarica Alapítvány Collegium Talentum kutatói ösztöndíj
- INCDTIM-nek (Electron Microscopy Integrated Laboratory, National Institute for Research and Development of Isotopic and Molecular Technologies)
- Dr. Balog Adalbert
- Dr. Szabó Csaba



Előzetes kutatások

- Tonk, Sz., Majdik, C., Robert, S., Suciu, M., Rápó, E., Nagy, B. (2017). Revista de Chimie - Bucharest. Original Edition., 68, 1951–1958.
- Rápó, E., Szép, R., Keresztes, Á., Suciu, M., Tonk, Sz.* (2018) Acta Chimica Slovenica, 65(3), 709–717.
- Rápó, E., Jakab, K., Posta, K., Suciu, M., Tonk, Sz.* (2020) Revista de Chimie, 71(4), 248–257.
- Rápó, E., Posta, K., Csavárdi, A., Vincze, B. É., Mara, G., Kovács, G., Haddidi, I., Tonk, Sz.* (2020). Crystals, 10(7), 565.