Tenzidek zárványkomplex képződésének vizsgálata folyadékfázisban és adszorpciójuk tanulmányozása szilárd/folyadék határfelületen

Doktori (Ph.D.) Értekezés

Benkő Mária

Okleveles vegyész

Témavezető:

Dr. Király Zoltán

Egyetemi docens

Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged

2012

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés, célkitűzések 3

II. Irodalmi áttekintés 5
II.1. Tenzidek 5
II. 1.1. *Hagyományos, vagy konvencionális tenzidek* 6
II. 1.2. *Új típusú tenzidek* 8
II.2. Tenzidek zárványkomplex képzése 11
II.2.1. *A ciklodextrinek kémiai szerkezete* 12
II.2.2. *A ciklodextrinek származékai* 13
II.2.3. *A ciklodextrinek fizikai-kémiai tulajdonságai* 14
II.2.4. *A ciklodextrinek felhasználása* 14
II.3. Tenzidadszorpció szilárd/folyadék határfelületen 17
II.3.1. *Határfelületi jelenségek* 18
II.3.2. *Adszorpciós modellek* 18
II.3.2.a. *Kétrégiós modell* 18
II.3.2.b. *Négyrégiós modell* 20
II.3.2. c. *A két modell hasonlósága és ellentmondása* 21
II. 4. Tenzidek a kőolaj kitermelési eljárásokban 23
II. 4.1. *Elsődleges termelés* 24
II. 4.2. *Másodlagos termelés* 25
II. 4.3. *Harmadlagos technológia* 25
II. 4.4. *Tenzidadszorpció a kőolaj kihozatalban* 28

III. Kísérleti rész 30
III. 1. Felhasznált anyagok 30
III. 2. Mérési módszerek 31
III. 2.1. *Differenciál termogravimetria* 31
III. 2.2. *Izoterm titrációs mikrokalorimetria* 31
III. 2.3. *Felületi feszültség mérése* 33
III. 2.3.a. *Wilhelmy-féle lemezkiszakításos módszer* *34*
III. 2.4. *Fajlagos felület meghatározása* 35
III. 2.5. *Röntgen diffrakciós analízis (XRD)* 35
III. 2.6. *UV-VIS abszorpciós spektrofotometria* 35
III. 2.7. *HPLC-MS folyadékkromatográfiás tömegspektrométer* 36

IV. Eredmények 42
IV. 1. Termogravimetriás mérés 42
IV. 2. Kalorimetriás vizsgálatok 42
IV. 2.1. *Tenzid ciklodextrin zárványkomplex képződés – A reakciók sztöchiometriája* 42
IV. 2.2. *Tenzid ciklodextrin zárványkomplex képződés – A tenzid fejcsoportjának a komplexképzésre történő hatásának vizsgálata* 45
IV. 2.3. *Tenzid ciklodextrin zárványkomplex képződés – A tenzid alkillánc hosszának a komplexképzésre történő hatásának vizsgálata* 53

IV. 2.4. *Tenzid ciklodextrin zárványkomplex képződés – Komplexképződés gemini tenziddel* 58
IV. 2.4.a. *ABSJ kritikus micellaképződési koncentrációjának meghatározása* 59
IV. 2.4.b. *Zárványkomplex képződés vizsgálata: βCD / ABSJ* 61
IV. 3. Fajlagos felület meghatározása 67
IV. 4. Röntgen diffrakciós vizsgálatok eredménye 67
IV. 5. ABSJ – gemini tenzid adszorpciójának vizsgálata 68
IV. 5.1. *ABSJ adszorpciója – Berea homokkövön* 71
IV. 5.2. *ABSJ adszorpciója – Kvarcon* 74
IV. 5.3. *ABSJ adszorpciója – Algyői homokkövön* 75
IV. 5.4. *ABSJ adszorpciója – Összehasonlító vizsgálatok* 77
IV.5.5. *Adszorpciós vizsgálatok – Olajos Algyői homokkövön* 79

V. Összefoglalás 83

VI. Függelék 88

VII. Summary 94

VIII. Irodalomjegyzék 99

IX. Tudományos közlemények 109

X. Köszönetnyilvánítás 113

I. Bevezetés, célkitűzések

1962-es fennállása óta egészen 2010-ig a Kolloidkémiai Tanszéken, azóta a jogutódjaként fennálló Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszéken a tudományos kutatások középpontjában számos asszociációra képes anyag, többek között a tenzidek tulajdonságainak vizsgálatával foglalkoztak.

Ez alatt az idő alatt óriási mennyiségű ismeretanyag gyűlt össze. Ennek következtében a felhasználó iparágak számos Kutatás- Fejlesztési Projekteket hoztak és hoznak a mai napig a tanszékre.

Doktorandusz hallgatóként kutatómunkámat a konvencionális tenzidek és a ciklodextrinek között képződő zárványkomplexek termodinamikai vizsgálatával kezdtem. A ciklodextrinek felhasználása az ipar számos területére kiterjed. Tenzidekkel vizes oldatban úgynevezett zárványkomplexeket képeznek, azaz centrális hidrofób jellegű üregükben alkalmas mérettel, geometriával és polaritással rendelkező molekulákat, például tenzideket képesek „vendégül látni”, azaz molekulárisan kapszulázni (host), megváltoztatva ezzel az üregben helyet foglaló úgynevezett „vendégmolekula” tulajdonságait (guest). Ennek köszönhetően képesek azokat látszólag oldatba vinni, illetve a vízben rosszul oldódó molekularészeket (pl.: alkilláncok) oldhatóvá tenni.

Munkám során bekapcsolódtam egy kőolajkitermelési technológiára irányuló fejlesztő csoport munkájába is, ahol a kihozatalra szánt tenzidek alapminősítését kaptuk feladatul. Kémiai kitermelési technológiát célul tűzött alkalmazott kutatást folytattunk. Ennek alapja, hogy a mai erőforrás-felhasználás (energia) több mint 80 %-át a fosszilis energiahordozók (földgáz, kőolaj, kőszén) képviselik. A világ energia igénye és fogyasztása a jóslatok és előrejelzések szerint a következő 20 évben nagymértékben növekedni fog. Emiatt reális feladat a létező tárolókból lehetséges maximális kitermelési hatásfok elérése.

A megújuló energiaforrások használata és egyre jobb energia mutatói, a hibrid autók terjedése sem tudja a háttérbe szorítani az emberiség és az ipar nyersolaj utáni igényét.

A fenntartható fejlődés elvét szem előtt tartva, olyan környezetbarát kitermelési módokat kell fejleszteni, amelyek a lehető legkisebb környezetterhelést azonban gazdasági szempontból megtérülő módszert jelentenek.

A hazai kőolaj kitermelő cég a MOL Nyrt. szintén a fokozott kőolaj kitermelési módokra irányuló kutatások fejlesztését támogatja.

Feladatom a kutatócsoportban a kőolaj kihozatalra szánt tenzidek és tenzidkeverékek sztatikus adszorpciójának méréstechnikai fejlesztése volt, folyadékkromatotográffal kapcsolt tömegspektrométeren (HPLC-MS). A tenzidadszorpció mennyiségi ismerete a tárolókőzeten elengedhetetlen fontosságú a hatóanyagok előminősítő vizsgálatában, továbbá a tárolók modellezésére használt szimulációs programok (pl.: ECLIPSE) is megadandó paraméterként kérik, jelezve ezzel az adszorpció mennyiségi ismeretének fontosságát.

II. Irodalmi áttekintés

II.1. Tenzidek

A tenzidek - vagy az angol szakirodalomban ismert nevükön surfactants (**surf**ace **act**ive **a**ge**nts**) - felületaktív anyagok [1]. A kémiai vegyületek egyedülálló csoportját képezik [2]. Amfipatikus tulajdonságúak, miszerint a molekula egyszerre tartalmaz egy poláris és egy apoláris tulajdonsággal rendelkező molekularészt.

A határfelületeken irányítottan orientálódnak, adszorbeálódnak, mellyel képesek az érintkező felület vagy a határfelület tulajdonságainak megváltoztatására [3]. Felületaktív hatásuk következtében, csökkentik a felületi vagy a határfelületi feszültséget. Oldataikban alacsonyabb koncentráció tartományokban alkalmas molekulákkal, például ciklodextrinekkel zárványkomplexeket képeznek [4], magasabb koncentrációjú oldataikban önrendeződő tulajdonságukból adódóan kolloid méretű asszociátumok jönnek létre [5]. Ezek az asszociátumok az úgynevezett micellák, amelyekbe képesek más vegyületeket vagy molekulákat zárni, azaz szolubilizálni [6].

Speciális tulajdonságaiknak köszönhetően szinte az ipar összes területén alkalmazzák őket [7-9]. Leghétköznapibb alkalmazásuk, mint a mosószer reklámokból ismert „intelligens molekulák”. Azonban felhasználják az élelmiszeripar- [10], az agrokémia- [11], a kozmetikai ipar- [12] és az olajipar területén [13] (a bányászattól kezdve a feldolgozóiparon keresztül: mint például a harmadlagos kőolaj kihozatali eljárásokban, az üzemanyag adalékok előállítása és a kenőanyagok gyártása során). A bányászati ipar területén például a bányászott ásványi ércek flotálására alkalmazzák [14]. A festékiparban [15], a környezetvédelemi talajtisztító (dekontamináló) eljárásokban [16], de a biológiai rendszerekkel foglalkozó iparágakban, az orvosi-kémiai alkalmazások során [17], és még a gyógyszeripari gyártási folyamatokban is [18,19] használják őket. Életünk minden területén alkalmazott és felhasznált anyagok. Azonban nemcsak a mindennapokban, hanem a tudományos érdeklődés szempontjából is fontos, nagy érdeklődésre számot tartó vegyületek, amit mi sem mutat jobban, mint hogy a legtöbb kolloidkémiával foglalkozó szakkönyv [20-23], a gyakorlati alkalmazás és a tudományos érdeklődés miatt bevezetőjét ezzel a vegyületcsoporttal kezdi.

II. 1.1. Hagyományos, vagy konvencionális tenzidek

A tenzidek legdominánsabb osztályát, az egy apoláris láncból és egy poláris fejcsoportból álló tenzidek vagy más néven mono-tenzidek vagy konvencionális tenzidek osztálya alkotja.

A poláris fejcsoport természete alapján kategorizálhatóak, ahol a hidrofób lánchoz az alábbi hidrofil csoportok kapcsolódhatnak [3]:

- anionos tenzidek: a fejcsoport negatív töltéssel kapcsolódik
- kationos tenzidek: a fejcsoport pozitív töltéssel kapcsolódik
- nemionos tenzidek: a kapcsolódó fejcsoport nem rendelkezik ionos karakterrel
- amfoter tenzidek: a fejcsoport pH függő ionizációs tulajdonságot mutat

A tenzidek vizes oldatainak vizsgálata során számos tulajdonság figyelhető meg:

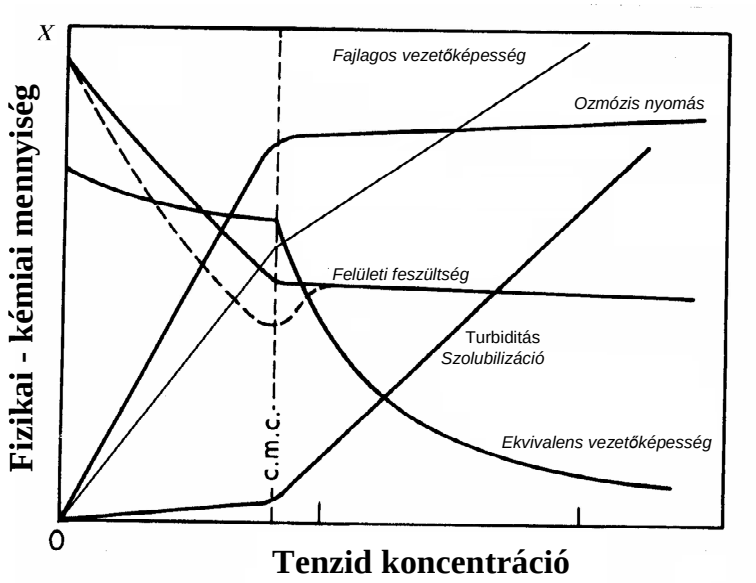
Az oldatbeli anyagmennyiség növekedése esetén, tipikus koncentráció a **cmc** (**c**ritical **m**icelle **c**oncentration = kritikus micellaképződési koncentráció), amely felett a molekulák egymással asszociálódnak. A cmc meghatározza a maximális oldott monomer koncentrációt az aktuális oldószerben [7]. (Aggregációs szám: a micellát képező monomer tenzidmolekulák száma. [24]) A micellaképződés önként végbemenő folyamat [25], mialatt a rendszer termodinamikai szempontból stabil [2,5,7].

Ezekben az asszociátumokban irányított orientáció eredményeképp kialakult szerkezetek épülnek fel. Apoláris részeik a képződött micella belseje felé orientálódva, míg a hidrofil részek a vizes tömbfázis felé fordulva helyezkednek el. A micellaképződés oka, hogy vízben oldva, a molekula hidratációja miatt megbomlik a vízmolekulák között kialakult hidrogén kötések által felépített másodlagos térháló szerű szerkezet [26]. A molekula poláris része jól hidratálódik, ennek energetikai nagysága megegyezik a vízmolekulák közötti összetartó erő nagyságával, azonban az apoláris rész rosszul hidratálódik és az energetika is kedvezőtlen. Ennek köszönhető, hogy az amfipatikus molekulák oldatbeli számának növekedése kedvezőtlen energetikai viszonyokat eredményez az oldatban [25]. A micellás szerkezet kialakulásának köszönhetően a rendszer szabadenergiája csökken, helyreáll a vízmolekulák közötti kölcsönhatás, amit az apoláris rész megbontott. A folyamat entalpia szempontjából kedvezőtlen, entrópia szempontjából azonban kedvező. Az asszociációs folyamat következtében a víz entrópiája nő.

A micella mérete és alakja (gömb, hengeres, lemezes, stb.) befolyásolja az oldat tulajdonságait [27]. A tenzidmolekulák tipikus tömege néhány száztól több ezerig terjedő

tartományba eshet. 1936-ban Hartley [28] első publikációjában leközölte, körülbelül 50-100 monomer egység képezi a micellás szerkezetet, aminek a sugara gömb alakú micella esetén hasonló, mint a kiterjesztett szénhidrogén lánc hossza. A micella belsejében uralkodó tulajdonságok közel állnak a szénhidrogén folyadékokhoz [7]. Nemvizes oldatokban, vagy apoláris oldószerekben a tenzidek poláris részei szintén asszociálnak azonban ennek hatására inverz, úgynevezett fordított micellák alakulnak ki. Az inverz micellában a hidrofil fejcsoportok a micella belseje felé orientálódnak, mialatt az apoláris alkilláncok a szerves tömbfázis felé irányulnak [29]. Szerves oldószerben nyomnyi mennyiségű vízzel hidratálva a micella szerkezetét alkotó amfipatikus tenzidmolekula pont ellentétes elhelyezkedésben áll, mint vizes közegű micella esetében.

Az asszociációs kolloidok fizikai-kémiai tulajdonságai éles töréspontal rendelkező lefutást mutatnak a növekvő tenzidkoncentráció függvényében (1. ábra) [20-23]. Ez a töréspont a micellaképződési koncentráció környékén következik be.



1. ábra: Tenzidek fizikai-kémiai tulajdonságainak változása a koncentráció függvényében.

A tenzidek a Hardy-Harkins-elvnek megfelelően folyadék/gáz és szilárd/folyadék határfelületen a két fázis közötti legfolytonosabb átmenetet biztosítva, másképp a polaritások kiegyenlítődésére törekedve, a határfelületen történő felhalmozódásnak köszönhetően csökkentik a határfelületi feszültséget. A csökkenés a telített határfelületi réteg kialakulásáig a micellák kialakulásához szükséges tenzidkoncentráció eléréséig tart. A koncentráció további növelésével csak az oldatban levő micellák száma változik [29], a felületi feszültség értéke állandó marad. Vizes oldat/levegő rendszerekben az ionos

tenzidek koncentrációjának növekedésével a fajlagos vagy ekvivalens vezetőképesség folyamatosan nő az oldatba kerülő ionok mennyiségének növekedése miatt, egészen a cmc eléréséig. Cmc feletti koncentrációknál a tenzidionokból micellaionok képződnek. A fizikai-kémiai tulajdonságok a cmc felett a micellaképződés miatt alig változnak. A cmc méréssel történő meghatározása az 1. ábrán levő bármelyik fizikai-kémia tulajdonság koncentrációfüggésének mérésével elvégezhető.
Asszociációs kolloidok, például lipidek és fehérjék építik fel a biológiai membránokat [30,31], amelyek az élő szervezetekben lejátszódó anyagtranszport helyei [32,33].

A hőmérséklet változásának hatása:
Ionos tenzidek asszociációs hajlama a hőmérséklet emelkedésével nő, a nemionos tenzideké ezzel szemben csökken, de számos rendszer esetében egy minimumpont elérése után növekszik. Jellemző hőmérsékleti értékek:

- *Krafft-pont:* (T_K) ionos tenzidek esetében az oldhatóság a hőmérséklet növekedésével kezdetben kismértékben nő, majd e hőmérsékleti értéktől meredeken megnő, mert megkezdődik az oldatban a micellák képződése. Ha a szobahőmérsékleten zavaros oldatot melegítjük, a rendszer feltisztul [34-36].
- *Cloud-pont* másnéven zavarosodási vagy felhősödési pont: a nemionos tenzidek vízoldhatósága ettől a jellemző hőmérséklettől kezdve csökken. A hőmérséklet növekedésével lecsökken a lánc körül kialakult hidratációs réteg vastagsága. Vizuális megnyilvánulása az oldat melegítés hatására történő zavarosodása [37].

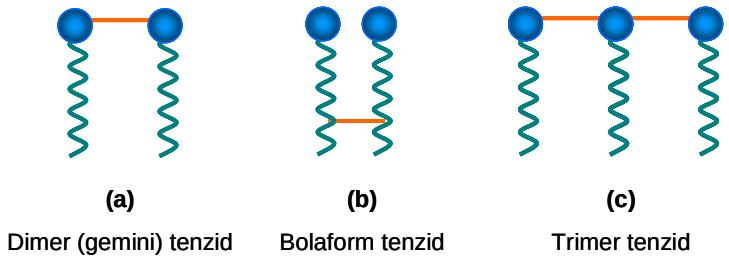
II. 1.2. Új típusú tenzidek

A tenzidek legújabb típusai, az 1980-as évek végén és az 1990-es évek elején jelentek meg. Számos elnevezéssel illetett molekulák, ezek közül a leggyakrabbak: dimer tenzidek = bi-tenzidek = sziámi tenzidek = gemini tenzidek [38,39].
Szerkezetük szokatlan, molekulánkénti iker alkotórészeket, két poláris fejcsoportot és két apoláris lánccsoportot egy összekötő (ún. spacer) csoport köt össze (lásd 2.a. ábra) [40]. A spacer összetétele, szerkezete igen változatos lehet [41]. Például: rövid, vagy hosszú; metilén vagy oxietilén csoport; merev, poláris, apoláris csoport, ionos karakterű (pozitív, vagy negatív) ha a poláris rész nemionos természetű: poliéter vagy cukor csoport, stb.

Leggyakrabban szimmetrikus szerkezettel rendelkeznek, két azonos poláris csoporttal és két azonos lánccal.

Jellemző jelölésük: m-s-m, ahol m- az apoláris lánc szénatomszámát jelenti (C_m); s- pedig a spacer csoportot alkotó szénatomszámot (C_s) [38].

Menger még a merev spacer csoporttal rendelkezőt nevezte gemininek [38], ma, tekintet nélkül a spacer természetére a bi-tenzideket (azaz dimer tenzideket) nevezzük gemininek [39]. Bolaform tenzidek (lásd 2.b. ábra) [42]: olyan dimer szerkezettel rendelkező tenzidek, ahol a spacer csoport az alkilláncokon keresztül, köti össze a monomer molekularészeket, mintegy megtörve az alkilláncot (elágazást létrehozva a szerkezetben), léteznek trimer tenzidek is (2.c. ábra) [43].



2. ábra: Új típusú tenzidek leggyakoribb előfordulási variációi.

Tulajdonságaikat tekintve az efféle tenzidek számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek a hagyományos tenzidekhez képest [39]. Cmc értékük alacsonyabb, nagyobb felületaktív hatást mutatnak, aminek következtében felületi feszültség csökkentő hatásuk nagyobb. Kedvező irányba befolyásolják az oldatbeli tulajdonságokat, nagyobb toleranciával rendelkeznek a víz keménységével szemben, nedvesítésnél jobb hatásfokot érnek el [44].

A tenzideket ipari felhasználásra leggyakrabban a cmc értékük alapján szelektálják [45], ami gemini tenzidek esetén egy vagy két nagyságrenddel kisebb, mint a megfelelő mono-tenzidé, annak ellenére, hogy HLB értékeik azokkal szinte azonosak.

Vizes oldatban a cmc alatti koncentrációban a dimerek teljesen, vagy részlegesen disszociálhatnak. Minél magasabb az alkalmazott koncentráció, annál kevésbé disszociálnak, bár ez függ a spacer csoport konformációjától is.

Ionos gemini tenzidek általában jól oldódnak vízben, Krafft hőmérsékletük (T_K) 0 °C alatt van. Emiatt hideg vízben is jól oldhatóak és a gyakorlatban használhatóak. Olvadáspontjuk (T_M, melting point): míg a hagyományos tenzidek analóg sorában a T_K-t követi a T_M, az alkilláncchossz növekedésével mindkét karakterisztikus hőmérséklet változása emelkedő

tendenciát mutat [46]. Azonban ez a jelenség gemini tenzidek esetében nem áll fenn. Sőt, esetükben szisztematikus trend nem figyelhető meg [47].

Nemionos dimer tenzidek Cloud-pontja magasabb, mint a hagyományos tenzidek esetében. Vizes oldatban a rövid spacer csoporttal rendelkező gemini tenzidek viszonylag nagy viszkozitással rendelkeznek, már kis relatív koncentrációk esetében is henger-alakú ún. hernyó-szerű (worm-like) micellás szerkezetüknek köszönhetően [48].

A nagyobb felületaktív hatás azt jelenti, hogy kevesebb tenzid szükséges a felületi feszültség lecsökkentéséhez. A víz felületi feszültsége 72 $mN.m^{-1}$ 25 °C-on, ezt rendszerint 30-40 $mN.m^{-1}$-re de akár 20 $mN.m^{-1}$-re is csökkenthetik micellaképződési koncentrációjuknál [49,50]. Hasznos ez bizonyos ipari alkalmazásoknál: detergensek előállításánál, emulzióképzésnél, stb. Határfelületi filmjeik a szorosabb illeszkedés miatt nagyobb stabilitást mutatnak, ez nagyobb emulzió stabilitást és magasabb fokú habképzést tesz lehetővé. Liposzómákat is készítenek gemini tenzidek felhasználásával [51], amelyek így sokkal stabilabbak, mint az összehasonlított hagyományos tenzidek felhasználásakor készített liposzómák.

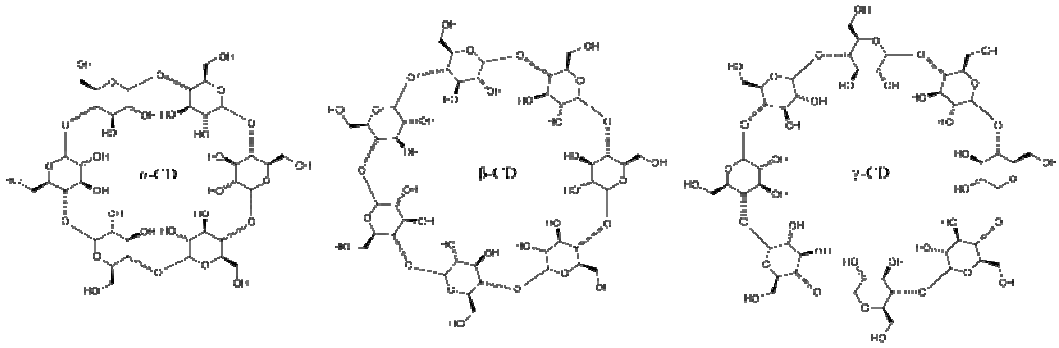
A hosszú alkillánc úgy tűnik, növeli a felületaktív hatást, de a növekvő hidrofóbitással a molekula vízoldhatósága romlik, a molekula oldhatatlanná válik, még a fejcsoport növekvő hidrofilitásával a vízoldhatóság részben nő. Hidrofil csoport jelenléte esetén a spacerben nő a vízoldhatóság. Az apoláris lánc szénatomszámának növekedésével növekszik a lipofilitás és a felületaktivitás, mialatt csökken a cmc értéke [52].

A cmc nem érzékeny a rövid spacer csoport polaritására. A hosszú szénhidrogénnel rendelkező spacer csoportok esetében pl. 16-metiléncsoport esetében [53] csökkenti a cmc-t, míg a hosszú spacer hozzájárul a molekula összeg hidrofóbitásához, csökkenti a monomer vízoldhatóságát és növeli az aggregációs hajlamát. Anionos gemini tenzidek cmc értéke némileg alacsonyabb, mint a kationos ellenpéldányé.

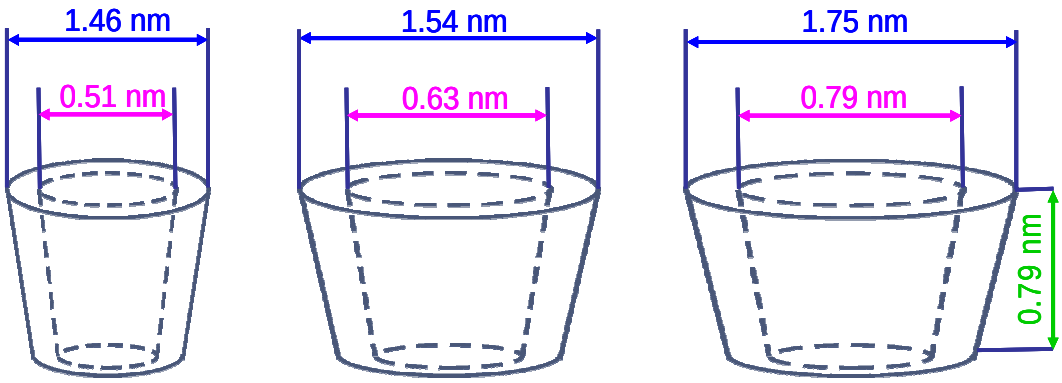
II.2. Tenzidek zárványkomplex képzése

A tenzidek képesek ciklodextrinekkel komplexeket képezni. Ha a ciklodextrinek szóba kerülnek, emlékezzünk meg honfitársunkról Szejtli Józsefről (1933-2004), aki úttörő kutatásainak köszönhetően a ciklodextrint kémiai hungarikummá tette. A 80-as években írt két alapműve [54,55] ma minden ciklodextrinekkel foglalkozó kutató labor polcán megtalálható. További bizonyíték, ha a témában a tudományos folyóiratok cikkeit olvassuk, számos munkájára található hivatkozás. A professzor definiálta először a ciklodextrin-kutatás négy fejlődési szakaszát [54,56] amelyekre részletesebben most nem térnék ki és tőle vette át a nemzetközi szakirodalom [57].

A természetes eredetű ciklodextrinek szerkezetét a 3. ábra, méretüket pedig a 4. ábra szemlélteti.



3. ábra: Az *α*-, *β*- és *γ*-ciklodextrin szerkezete [55].



4. ábra: Az *α*-, *β*- és *γ*-ciklodextrin molekuláris mérete [55].

II.2.1. A ciklodextrinek kémiai szerkezete

A szénhidrátok, mint a cellulóz és a keményítő, a természetben talán a legnagyobb mennyiségben előforduló szerves anyagok. A növények fotoszintézisük során nagy mennyiségben állítják elő őket, mint a szerkezetük felépítéséhez szükséges építőanyagokat (cellulóz - vázanyag) és az önfenntartásukhoz elengedhetetlen tápanyag raktárakat (keményítő - tartaléktápanyag). Felfoghatóak, mint megújuló energiaforrások, hiszen a növények a Nap energiáját használják fel szintetizálásuk folyamán [55,56].

A szénhidrátokat fermentációban (enzimatikus átalakításban) már több ezer éve használják [58]. Ismert, hogy ezek a folyamatok monoszacharidok, diszacharidok és oligoszacharidok keverékét eredményezik. A degradációs folyamatokban kis mennyiségben ciklodextrinek is keletkeznek [59]. A 19. század technológiai fejlődése eredményezte a szénhidrátkémia alapjait. A század közepén viszonylag nagyszámú szénhidrát, mint például a szacharóz, a cellulóz, a keményítő, a glükóz, a fruktóz, a mannóz és a laktóz volt ismert az európai alkimisták számára [55].

A keményítő iparilag fontos alapanyag, vegyük például a sört és a kenyeret, mindkettő alapanyaga. Alfa-D-glükopiranóz egységekből épül fel. Szerkezete hélix-szerű: a szőlőcukor molekula „α” térállású, glikozidos hidroxilja egy másik szőlőcukor molekula 4-es szénatomjának hidroxilcsoportjához kapcsolódik hidrogén kötéssel, aminek eredményeképpen a kötések egy irányba fordulnak és a keményítő molekula spirálrugószerűen csavarodik fel [60]. Néhány mikroorganizmus (pl. Bacillus macerans) által termelt enzim a „ciklodextrin-glükozil-transzferáz” képes ezt a spirálrugó-szerkezetet egyszerre két helyen úgy felszakítani, hogy össze is zárja az α-1,4-kötéssel a keletkező szabad végcsoportokat, így hozva létre a ciklodextrin-szerkezetet. Három típus keletkezik az α-, a β- és a γ-ciklodextrin, ezért nevezik őket természetben is előforduló, vagy másnéven neutrális ciklodextrineknek [61].

A ciklodextrinek ma az iparilag jól ismert vegyületek közé tartoznak. A gyűrű a valóságban inkább henger alakú, helyesebben mondva hengeres kúp alakú, amit gyakran jellemeznek még fánk, vagy koszorú alakkal, továbbá csonkakúp elnevezéssel is [54].

Még a külső felülete hidrofil, addig a molekula szimmetriatengelyével párhuzamos helyzetű nyitott üreg hidrofób és apoláris vegyületek bekötésére alkalmas, abban az esetben amennyiben az geometriailag alkalmas mérettel rendelkezik. Ez a molekuláris kapszulázás lényege, az úgynevezett zárványkomplex képződés [62-63].

A glükopiranóz egységek C1 konformációja és az α-1,4-glükozidos kötések eredményezik a ciklodextrinek alakját [64].

Két eltérő arcuk van a primer és a szekunder. A primer arcot a csonkakúp szűk vége adja, amelyet a primer hidroxil (–OH) csoportok alakítanak ki. A szekunder arc tartalmazza a –CH_2-OH csoportokat [54,64].

Az *α*CD 6, a *β*CD 7, míg a *γ*CD 8 glükopiranóz egységet tartalmaz. Az üreg belseje felé irányulnak a hidrogén atomok és a glikozidos oxigén-hidak. A glikozidos oxigénhidak nemkötő elektronpárjai az üreg felé irányítottak, *π*-elektronpályái nagy elektronsűrűséget hoznak létre, így a ciklodextrin üreg bizonyos körülmények között Lewis-bázisként viselkedhet. A hidrofil alkoholos funkcióscsoportból adódik a vízoldható képesség, ami miatt vizes oldatban is megvan a komplexképző-képessége [54].

A glükopiranóz egység C-(2)-OH csoportja hidrogén-híd kötést hoz létre a szomszédos glükopiranóz egység C-(3)-OH csoportjával. A *β*CD-ben ennek köszönhetően teljes másodlagos szerkezet tud kiépülni ami sokkal merevebb szerkezettel rendelkezik, mindez megnyilvánul többek között abban is, hogy a másodlagos szerkezetért felelős kialakult hidrogénhíd kötés okozza az összes ciklodextrin közül a legkisebb vízoldhatóságot [4]. Az *α*- ciklodextrinben nem tud teljesen ez a másodlagos szerkezet kialakulni. A *γ*CD asszimetrikus, sokkal rugalmasabb szerkezetű, emiatt a vízoldhatósága is ennek a CD-nek a legnagyobb.

Az *α*-, *β*-, *γ*-CD-nek szabadentalpiája (25 °C-on) nagyobb a megfelelő lineáris dextrinláncokéhoz képest: 9,62 (*α*); 7,18 (*β*) és 8,36 (*γ*) $kJ.mol^{-1}$ értékkel, vagyis a lineáris dextrinláncok ciklizációja energetikailag kedvezőtlen. A folyamatban az entalpia növekedése 27,72 (*α*); 18,52 (*β*) és 18,48 (*γ*) $kJ.mol^{-1}$, ami egyúttal a gyűrűképzés által eredményezett energetikai instabilitás mértékének is tekinthető. Másrészt viszont az entrópia növekedése a ciklizációs folyamatot előnyben részesíti, ami valószínűleg a vázszerkezetnek a szénhidrátlánc körüli átrendeződésével van kapcsolatban [65].

II.2.2. A ciklodextrinek származékai

Módosított származékaik előállításának alapja, hogy minden a gyűrűt alkotó glükopiranóz egységnek három szabad hidroxil csoportja van, amelyek eltérnek mind szerepükben mind reaktivitásukban. A C-(2)-OH és C-(3)-OH primer, a C-(6)-OH szekunder hidroxilcsoportok relatív reaktivitása függ a körülményektől (pH, hőmérséklet, reagensek).

A βCD-ben 21 hidroxil csoportot tudunk módosítani, azaz helyettesíteni a hidrogént, vagy a hidroxil csoportot. A helyettesítésre széles variációk állnak rendelkezésre pl. alkil-, hidroxialkil-, karboxialkil-, amino-, tio-, tozil-, glükozil-, maltozil-, stb. csoportok, éterek, észterek, anhidro-, deoxi-, savas- és bázisos- származékokat állíthatunk elő [66,67].

II.2.3. A ciklodextrinek fizikai-kémiai tulajdonságai

A ciklodextrinek nem mutatnak redukáló képességet. Lúggal szemben ellenállók. Jellemző olvadáspontjuk nincs, bomlásuk 260 °C felett kezdődik el. Sűrűségük 1,42-1,45 $g.cm^{-3}$ körül van, típustól és kristályformától függően. Oldhatóságuk különböző és a hőmérséklet növelésével jelentősen növekszik, ezért átkristályosításuk vízből a legcélszerűbb. Emiatt minden vízből kristályosított CD tartalmaz belső üregében vizet, hogy mennyit az a kristályosítás körülményeitől függ [55].

II.2.4. A ciklodextrinek felhasználása

Napjainkban a zöldkémia irányelveit szem előtt tartva zárványkomplex képzésre leginkább a ciklodextrin (CD) gazdamolekulák felelnek meg, hiszen:

- alapanyaguk a keményítő, mely a természetben a napfény és a növények fotoszintézisének köszönhetően folyamatosan megújul, emiatt korlátlan mennyiségben hozzáférhető és olcsó [68];
- gyártástechnológiájuk egy nem túl bonyolult**,** enzimes technológia, mely nem termel káros és hasznosíthatatlan melléktermékет és nem terheli a környezetet sem [69];
- nem toxikusak, biodegradálhatók: fő lebontási termékük a glükóz [70];
- a vegyipar minden területén (gyógyszerek, kozmetikumok, élelmiszerek, műanyagok, papír, textíliák, peszticidek, fotográfiai anyagok stb.) és számos eljárásában (formulázás, katalízis, elválasztás, stabilizálás, biotechnológia stb.) eredményesen hasznosíthatók [71].

CD zárványkomplexek, mikroszkópiai nézetből,

Minden egyedi vendégmolekula egymástól függetlenül (egyenként) ciklodextrin molekulával van körülvéve másnéven mikrokapszulázva. A vendégmolekula fizikai és kémiai tulajdonságainak változása számos eredményhez vezethet. Képes a fény-, vagy oxigénérzékeny anyagokat stabilizálni, csökken a vendégmolekula reaktivitása, illékony komponenseket fixál, megnöveli a komplexált komponens vízoldhatóságát, védi a komponenseket a mikroorganizmusokkal szembeni degradációtól, elfedi a nemkívánatos szagokat, ízeket, és színanyagokat [62].

Felhasználási területük rendkívül széleskörű:

Kozmetikai pipere termékekben felhasználásuk több céllal történhet, például szagok elfedésére: dezodorokban, pelenkákban, késleltetett illatanyag leadású illatosított szalvétában, kéztörlőben, öblítőkben, illatosítókban, parfümökben [72,73]. Hatóanyag stabilizálására: fogkrémekben a triklorozán antimikrobiális hatásának növelésére [74]. Illatanyagok például esszenciális olajok, aromaanyagok, illóolajok „tárolására" vízoldhatóságának növelésére [75], parabének (kozmetikai tartósítószerek) hatásának fokozására és vízoldhatóságának növelésére használják [76].

Élelmiszeripar: élelmiszereinkben, mint az E-459-es élelmiszeradalék fordul elő [29]. Felhasználják ízanyagok védelmére, a fagyasztott félkész ételek hővel szembeni stabilitásának fokozására [72]. Maszkírozásra, illat- és ízanyagok elfedésére, például hal és birkahús esetében, szójababból készült ételek fű-szerű ízének-, gyümölcslevek-, alkoholos italok keserű ízének elfedésére [73]. Tej- és tojástermékek koleszterinmentesítésére, emulziók stabilitásának növelésére, pl.: majonéz, péksüteményekben a textúra javítására, fánkok piték elasztikusságának és flexibilitásának fenntartására [77]. Az aszpartámmal képzett komplexe édesítőszer [78]. Növeli az ételek eltarthatósági idejét. Ételfestékek-, természetes színezőanyagok molekuláinak csomagolására [79].

Élelmiszeripari csomagolószerként: Aspergillus, Penicilium, Trichodéma baktériumtörzsekkel szemben a jodid-β-CD tartalmú vinil-acetát polimer, vagy a polipropilén fólia alkalmazott, amely pl. keménysajtok csomagolására használatos, eredményeképp megnöveli a bontatlan sajttömb eltarthatóságának idejét [77].

Gyógyszeriparban: felhasználhatóak, mivel nem irritálja a bőrt, a szemet, a nyálkahártyát, továbbá inhalálhatóak, nem mutagén és nem teratogén hatásúak [72]. Alkalmazásának célja a vízoldhatóság megnövelése a sejtmembránon történő transzporthoz a bőrön és a nyálkahártyán keresztül. Aktív komponens stabilizálására, védelmére, kellemetlen szagok,

ízek elfedésére használatos, továbbá a gyomor nyálkahártyájának irritációjának csökkentésére [73].

A βCD csak orálisan alkalmazott szerekben alkalmazható, parenterális (gyomor-bél rendszert megkerülő) formulázásban ugyanis nem metabolizálódik, hanem a vesékben akkumulálódva nefrotoxicitást (veseelégtelenséget) okoz, azaz oldhatatlan komplexet képez a koleszterinnel. Orális alkalmazás során a bél mikroflórája azonban teljesen metabolizálja, ennek lépései: βCD → maltodextrin → maltóz → glükóz → CO_2, H_2O. Az αCD parenterális formulázás során kedvelt, főleg kismolekulák esetén [80]. A γCD nagymolekulák külsőleg használt szerek formulázásában használatos [80]. Felhasználják szemcseppekben gyulladáscsökkentő szerek, pl.: kortikoszteroidok csomagolására [81]. Tenzidekkel zárványkomplexeket képezve felhasználhatóak mint aktív gyógyszerkomponensek [81]. Gyógyszerek, rákterápiás szerek fejlesztése során is alkalmazzák őket, MRI vizsgálatoknál kontrasztanyagként használt mágneses nanorészecskék „csomagolóanyagaként” használják [82].

Mezőgazdaságban: fokozza a növények növekedését biomassza célú növénytermesztés esetén [72,73].

A vegyiparban katalitikus reakciókhoz, izomerek és enantiomerek elválasztására, a nemkívánt molekulák kivonásának köszönhetően kevesebb melléktermék keletkezik [72,73]. Analitikában kromatográfiás elválasztásnál módosított származékaik polimerizált formában állófázisként alkalmazhatóak, például királis enantiomer párok elválasztására, méretkizárásos elválasztás során [73,83].

Környezetvédelemben: vízkezelés során szerves szennyezők eltávolítására, pl. fenol és benzol, vegyipari szennyvizek dekontaminálására, pl. nehézfémektől, festékanyagoktól történő megtisztításra alkalmazzák [72,73,84].

EOR [85] harmadlagos polimerrel történő olaj kitermelési eljárás során a konvencionálisan használatos poli-akrilamid láncba építettek bele ciklodextrint, amely így lecsökkentette a határfelületi feszültséget, továbbá megnövelte a polimer hővel szembeni ellenálló képességét.

II.3. Tenzidadszorpció szilárd/folyadék határfelületen (S/L, Surface/Liquid interface)

Az előző fejezetekben bemutattam, hogy az ipar számos területén alkalmaznak tenzideket amely alkalmazások során elengedhetetlen a felhasznált tenzid adszorpciós tulajdonságainak ismerete. Azonban ezek a folyamatok és az egymással versengő erők nem teljesen tisztázottak. A tenzidadszorpciós folyamatok elméleti leírására manapság főleg két modell van köztudatban. Ezek a kétrégiós modell és a négyrégiós modell. S/L határfelületi adszorpciónál új fogalmak is bevezetésre kerültek, mint a hemimicella és az admicella. A két elmélet leginkább a hemimicellás régió definiálásában tér el. A modelleket Atkin és munkatársai 2003-ban megjelent cikkükben összevonták, arra az esetre specializálva, amikor kationos tenzidek felületi adszorpciója valósul meg [86].

Adszorpciós folyamat alatt az oldószer kölcsönhatásban van az oldott molekulával és az adszorbenssel is. Az adszorbensen az oldószer molekulák és az oldott molekulák egymással versengve adszorbeálódnak [87]. A viszonyokat megszabják az adszorbens, az adszorptívum és az oldószer polaritás viszonyai. Az adszorpcióképesség változik a molekulatömeggel (Traube-szabály, ami szerint a homológ sorban az eggyel nagyobb szénatomszámú amfipatikus tulajdonságú szerves vegyület jobban adszorbeálódik, mint a kisebb szénatomszámú B_{n+1}/B_n).

Minél jobban oldódik valamely anyag az oldószerben, annál kevésbé adszorbeálódik (Lundelius-szabály) továbbá minél jobban nedvesíti az oldószer az adszorbens felületét, annál kisebb az oldott anyag adszorbeált anyagmennyisége (Gurvics-szabály). Több oldott anyag egyidejű adszorpciója esetén a komponensek kisebb mértékben adszorbeálódnak, mint külön-külön, bár az adszorpció sorrendje ugyanaz, mint az egyes komponensek különálló oldataiban.

Folyadékelegyek és híg oldatok adszorpciója a komponensek ill. az oldott anyag koncentrációjának csökkenéséből határozható meg [88]. A tenzid oldatot jól ismert tömegű és fajlagos felületű adszorbenssel összehozva, az egyensúly beállta után a felületi többlet a tenzidoldat koncentrációjának változásából határozható meg. Általában a méréstechnikát megkönnyíti, ha a tenzid spektroszkópiailag aktív komponenst tartalmaz, azonban ez nem minden esetben valósul meg, továbbá legtöbbször nincs lehetőség egy keverék komponenseinek önálló adszorpciós izotermáinak meghatározására [87,88].

II.3.1. Határfelületi jelenségek

A határfelületen levő molekulákra ható erőhatások nem azonosak a fázis belsejében levő erőkkel. A felület energiájának egy része lekötetlen, emiatt a rendszer felületi többletenergiával rendelkezik [89]. Ezt a határfelületi energiát felületi szabadenergiának nevezik. Emiatt a határfelületen a tömbfázistól eltérő fizikai-kémiai folyamatok játszódnak le, ezek lehetnek adszorpció, nedvesedés, határfelületi elektromos jelenségek, összefoglaló elnevezéssel határfelületi jelenségek [90].

A korábban tárgyalt cmc fontos az alkalmazó ipar számára, mert e koncentráció felett a tenzidadszorpció mértéke a határfelületen már nem, vagy csak nagyon kicsit növekszik. A cmc-t emiatt számos ipari alkalmazásban, ahol a tenzid kapcsolatba kerül a felülettel, vagy a határfelülettel gyakran reprezentálják mint a tenzid oldatkoncentrációja amely felett már maximális az adszorpció [91].

Attól függően mi az alkalmazás célja, a tenzidadszorpció eredményezhet pozitív hatást, például a nedvesedési viszonyok előnyös megváltoztatásával, vagy lehet hátrányos, ha a tömbfázisból történő tenzid veszteség elkerülése a kívánatos.

A tenzidadszorpció folyamatára kalorimetriás mérésekből kapott termodinamikai adatokból is következtettek [92,93]. Helyesebb tenzidadszorpciós vizsgálatoknál diszkrét felületi aggregátumokról (hemimicella, admicella) beszélni, amelyek felületi szerkezetét Manne és munkatársai AFM (**A**tomic **F**orce **M**icroscopy) atomerő mikroszkópos vizsgálatokban igazoltak [94-97].

II.3.2. Adszorpciós modellek

II.3.2.a. Kétrégiós modell

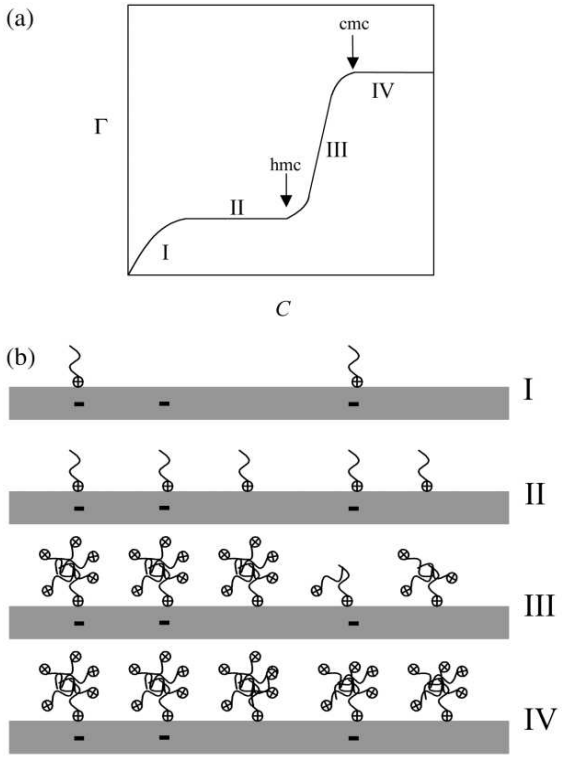
A kétrégiós modell számos kísérleti leírása hozzáférhető az irodalomban nagy változatosságú tenzid hordozó rendszer esetében [98-102]. Az adszorpciós izoterma tipikusan egy vagy két plató régiót mutat és a felületi többlet élesen emelkedik a cmc közelében (5. ábra).

Az adszorbeált tenzid rétegek képalkotását 1994-ben az AFM [94-97] alkalmazását megelőzően publikált munkákban gyakran úgy magyarázták, hogy a monomolekulás borítottság indikálja egy második réteg adszorpcióját azonban ez nem mindig teljesül,

grafit adszorbensen minden esetben, szilika felületen azonban csak kationos tenzid adszorpciójakor.

A vízválasztót Gao és munkatársai munkája [103] jelentette, akik alkilpiridínium halidok szilikán történő adszorpciójának tanulmányozásakor az adszorpciós izotermájukon két plató régiót határoztak meg. A plató régió alacsony tenzid koncentrációnál (a pre-hemimicella, pre-hmc) jelent meg valamint ennek az első platónak a telítettségi szintje bőven a cmc alatt volt, azaz azt sugallta, hogy az adszorpció nem egy második réteg kialakulásával történik. Ez a kísérlet vezetett a kétrégiós modell megalkotásához. A modell alapján definiált koncentráció szakaszok alacsony felületi többlet mennyiségeket jósolnak.

I. *Koncentráció szakasz - Alacsony felületi többlet:* Az első szakaszban a tenzid elektrosztatikus kölcsönhatásokon keresztül történő adszorpcióját javasolja. A felületi többlet mennyiségét főleg a felület töltéssűrűsége határozza meg. Az adszorbeált molekulák alacsony felületi borítottsággal vannak a felületen, így a kölcsönhatások a felület és az azon adszorbeált tenzidmolekulák között jelentkezhetnek.
II. *Koncentráció szakasz - Első plató:* A II. szakaszban semlegesítődik a hordozó felületi töltése, az ellentétes töltéssel rendelkező tenzidmolekulák, mint monomerek adszorbeálódnak a felületre.
III. *Koncentráció szakasz - Hidrofób kölcsönhatás:* A harmadik szakasz kezdete az adszorbeált anyagmennyiség növekedését jelzi a hemimicellás koncentráció tartományban. Ebben a szakaszban a tenzidoldat koncentrációja elegendő, hogy a monomerek közötti asszociációs kölcsönhatáshoz vezessen. A monomerek elektrosztatikusan adszorbeálódtak a II. szakaszban, rögzítették a monomereket a felületen az „aktív centrumokon” amelyek kiindulási gócként szolgálnak a hemimicellák képződéséhez. A hemimicella definíciója ebben az értelmezésben: mint sztérikusan definiált szerkezet a tenzid fejcsoportján elvileg mindkét irányba fordulhat, a hordozó felület és a tömbfázis felé is. Manapság újradefiniálták ennek a szerkezetnek a típusát admicella elnevezéssel. Ebben a szakaszban még további adszorpcióra van lehetőség.
IV. *Koncentráció szakasz - Második plató:* A cmc feletti koncentráció szakaszokban a határfelületen teljesen kialakult aggregált szerkezetek képződésével a felületi borítottság telítési szintje következik be.



5. ábra: Kétrégiós adszorpciós modell, az adszorpció folyamatának sematikus értelmezése. Az ábra hivatkozásból másolva [86].

II.3.2.b. Négyrégiós modell

Erre a modellre Somasundaran és Fuerstenau tett javaslatot [104]. Javaslatuk szerint az adszorbeált tenzidmennyiség és az egyensúlyi koncentráció ábrázolása log-log skálán történik, amelyet javaslatukban 4 régióra osztottak [105,106]. Használata az irodalomban nem mindenki által elfogadott. A 6. ábra sematikusan minden régióban ábrázolja az adszorbeált réteg szerkezetét, illetve felületi morfológiáját.

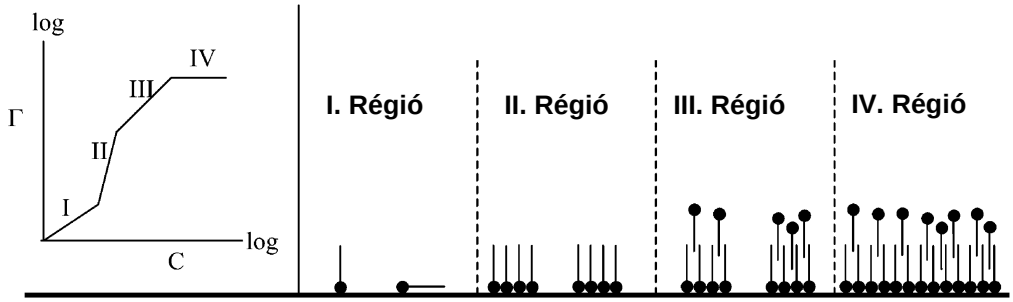
I. *Régió:* A tenzid monomerek elektrosztatikus kölcsönhatással adszorbeálódnak a felületre, a fejcsoport kapcsolatba kerül a határfelülettel. A felületen megkötődött molekulák határfelületi orientációja a felületi borítottság alacsony értéke miatt még nem valósul meg.

II. *Régió:* Erős laterális kölcsönhatások alakulnak ki az adszorbeált monomer molekulák között, aminek eredményeképp a felületen primer aggregátumok képződnek. Somasundaran számos vizsgálatban mutatta meg [104-106], hogy a

tenzid fejcsoportja szemben a felület irányába orientálódik, mialatt az alkillánc a tömbfázis felé irányul, hidrofób doméneket eredményezve ezzel a felületen. Ez a szerkezet hemimicella elnevezéssel ismert.

III. *Régió:* Tovább növelve a felületi többletet a II. régióban kialakult szerkezet növekedésnek indul anélkül, hogy a felületi aggregátumok száma növekedne. A szerkezetben a tenzidmolekulák alkilláncai egymással szemben helyezkednek el, elindul a második réteg adszorpciója anélkül, hogy a monomolekulás borítottság kialakult volna. A fejcsoportok az oldatfázis felé fordulnak, hidrofil felületet eredményezve.

IV. *Régió:* A felületi morfológiát a teljesen kiépült második réteg szerkezete jellemzi. A tenzid koncentrációjának további emelkedése az oldatban (a cmc felett) nem vezet a felületi többlet növekedéséhez.



6. ábra: Négy régiós adszorpciós modell, az adszorpció folyamatának sematikus értelmezése. Az ábra hivatkozásból másolva [86].

II.3.2. c. A két modell hasonlósága és ellentmondása

Alapvető hasonlóság, mindkét modellben, hogy az izotermát négy szakaszra osztják. Közös, hogy az adszorpciós folyamat az adszorbens felületén levő töltések mentén az ún. aktív helyeken indul be, valamint cmc feletti koncentrációk esetén a további tenzidadszorpció lehetősége minimális. Ennek megfelelően a két modell az I. és IV. szakaszok definiálásában egyetért, leszámítva a kialakult adszorbeált réteg morfológiáját. Az eltérés a II. és III. szakaszokban lejátszódó folyamtokban domborodik ki.

Az adszorpció folyamata mindkét modell szerint elsődlegesen (I. szakasz) a Coulombi erők által hajtott, az adszorbeált anyag mennyisége csökken az oldat növekvő elektrolit koncentrációjával, mert versengés alakul ki az oldatban levő elektrolit és a tenzid

monomerek között a felületi helyekért. Az adszorbeált tenzidmolekulák a felülettel ellentétes töltésű fejcsoportjukkal az elektrosztatikus kölcsönhatás eredményeképp annak irányába orientálódnak [108].

Cip (**c**harge compensat**i**on **p**oint) töltés kompenzációs pont, reprezentálja azt a pontot, ahol az elektrosztatikus hozzájárulás az adszorpció folyamatára vonzóból taszító jellegűvé változik. Ezt a jelenséget a kétrégiós modell külön kihangsúlyozza a II. koncentráció szakaszban, a négyrégiós modell elsiklik a jelenség felett.

Mindkét modellben megjelenik a felületi aggregátum jelensége, mint fogalom, a kétrégiós modellben az admicella a III. koncentrációszakaszban indul növekedésnek, ezzel szemben a négyrégiós Somasundaran féle modell a hemimicella (mint felületi domén) kialakulását, már a II. szakaszba teszi.

Az irodalmat tanulmányozva egyértelmű, hogy a szilárd/folyadék határfelületen lejátszódó tenzidadszorpcióval foglalkozó irodalmak túlnyomó részben a kétrégiós adszorpciós modellt preferálják. Ennek a modellnek egyik legnagyobb hirdetői Zhu és Gu [98-102]. Az általuk bevezetett modell kialakulása igazolódott az AFM [94-97] és a kalorimetriás [92,93] vizsgálatokból is.

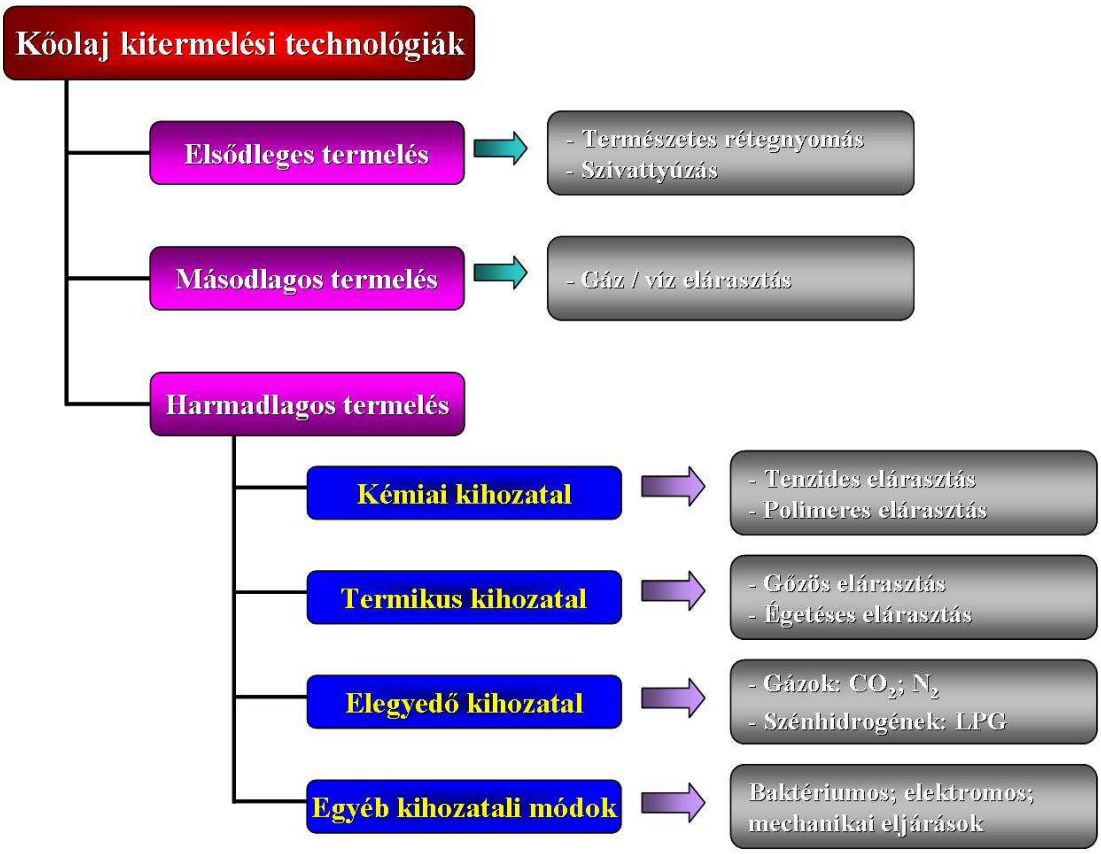
II. 4. Tenzidek a kőolaj kitermelési eljárásokban

Az 1970-es évek olajválságának hatására indultak be jelentősen az EOR (**E**nhanced **O**il **R**ecovery) alkalmazások és kutatások a tenzidek, leginkább a gemini típusú tenzidek felhasználására irányulóan [108].

A kőolaj bányászati technológiái három fő típusba oszthatóak [109] amelyek a 7. ábrán láthatóak.

Az első és másodlagos technológiát együttesen szokás hagyományos kihozatali technológiaként is nevezni, használatukkal a feltárt olajkészletek 5-35 %-a nyerhető ki [110]. A harmadlagos technológiai eljárások vagy más néven az EOR technológiák számos műveltetési technológia együttes elnevezése.

A tudományos és a technikai fejlődések exponenciális felfutásával arányosan a világ kőolaj felhasználása is jelentősen megnövekedett. Az országok kőolaj igényeit ki kellett elégíteni, emiatt létfontosságúvá vált az olajkészletek pontos feltérképezése.



7. ábra: A kőolaj kihozatal technikai eljárásai.

A statisztikák széles köre azt mutatja, hogy a hagyományos technológiákkal kitermelhető olaj a kiindulási készleteknek csupán 35 %-a. A kezdeti olajkészlet kihozatala, időben a hagyományos kitermelési módok alkalmazásával gazdaságtalanná válik. Az EOR egyike azon technológiáknak, amelyek ahhoz szükségesek, hogy a tartalékokat kitermeljük. A növekvő technológiai fejlődés azt mutatja, hogy a tárolóban maradt olajmennyiség nagyobb a korábban becsült értékeknél.

Az új tárolók felfedezése jelenleg korlátozott, az ipar nem tud garantálni új még fel nem fedezett mezőket, az újonnan felfedezettek a tengerek és óceánok alján fekszenek, amelyek csak nagyon nehezen és rendkívül költséges módszerekkel hozzáférhetőek, emiatt olcsóbb a meglévő tárolókból EOR technikák alkalmazásával a kitermelés. Ennek köszönhető, hogy az EOR kitermelési módszerek ma már konkurencia harcban állnak a konvencionális kihozatali eljárásokkal, ami leginkább gazdasági okokból ered. Az EOR módszerek gazdasági versenyképességének kulcsa, mekkora mennyiségű többletolaj kitermelése érhető el és milyen anyagi befektetéssel a jelenleg alkalmazott technológia költségével szemben. A többlet olaj pozitív mennyiségű kitermelési különbséget jelent a kitermelt olaj mennyisége és aközött az olajmennyiség között, amelyet akkor termelnénk ki, ha nem alkalmaznánk az EOR technológiát. A nagyobb kitermelés mellett azonban a költséghatékonyságot is figyelembe kell venni, hiszen az újonnan alkalmazott technológia anyagi befektetésének meg kell térülnie és hasznot is kell hoznia.

A harmadlagos vagy EOR technikák fejlesztése az 1950-es évek elején kezdődött meg és a mai napig ebben a kategóriában új fejlesztések sokasága születik. Ma minden jelentős olajkitermelő vállalat, így a MOL Nyrt. is foglalkozik technológiafejlesztéssel.

II. 4.1. Elsődleges termelés

A feltárt készlet 5-20 %-át képes felhozni, emiatt a hatékonysága nagyon alacsony, ennek ellenére sokáig ez volt az egyetlen ismert kihozatali módszer. Az olaj kihozatalára a tárolókőzetben jelen levő természetes rétegnyomást használja fel. A rétegnyomás a felszínre (kisebb nyomású helyre) hozza a nyersolajat.

A szivattyúkkal történő, úgynevezett bólogató vagy gémeskút-szerű kutak alkalmazásával, vákuumot képezve szivattyúzzák ki a nyersolajat. Ennél a kitermelési formánál a gravitációs erőt is le kell győznie a szivattyúknak [111,112].

Az olajmezők természetes hozamapadása, a racionális termelésre való törekvés mellett is, ez a technológia ma már elavultnak számít. Azonban az olajban gazdag országokban (Oroszország, Venezuela, arab országok) a rendelkezésre álló óriási mennyiségű olajkészlet miatt ezek a technológiák jelenleg is alkalmazottak.

II. 4.2. Másodlagos termelés

Az alap koncepció a rétegnyomás megemelése, hasonlóvá tétele, mint az elsődleges kitermelésnél. Ezzel a kőolajat a kisebb nyomású helyről a termelőkút felé célzottan áramoltatva a kihozatal fenntartható a természetes rétegnyomás elvesztése után is. Nyomás alkalmazásával gázt vagy vizet pumpálnak a tárolókőzetbe, fokozva ezzel a rétegnyomást. Szeparációs kutakat használnak általában mind a besajtolásnál, mind a kitermelésnél (a szeparációs kutak a folyadékelegyhez adagolandó vagy elválasztandó nagynyomású gázok adagolását vagy elválasztását hivatottak ellátni). A technikát nyomásfenntartásnak hívják (pressure maintenance). A befektetett energia stimulálja, megmozgatja az olajat. A vizes elárasztás a legfontosabb másodlagos kitermelési módszer, körülbelül az USA napi olajtermelésének a felét ezzel a módszerrel termelik ki. Gyakori probléma világviszonylatban a kitermelő kutak elvizesedése, azok túlzott termeltetése miatt [111,112].

II. 4.3. Harmadlagos technológia

Az EOR célja a maradékolaj kihozatalának növelése, amely a hagyományos módszerekkel már nem kitermelhető [113].

A definíció „EOR” összekapcsoló gyűjtőneve számos technikának, amely a fokozott olajtermelésre irányul. A fejlesztések eredményeképp számos kitermelési eljárás jelent meg az ipari palettán.

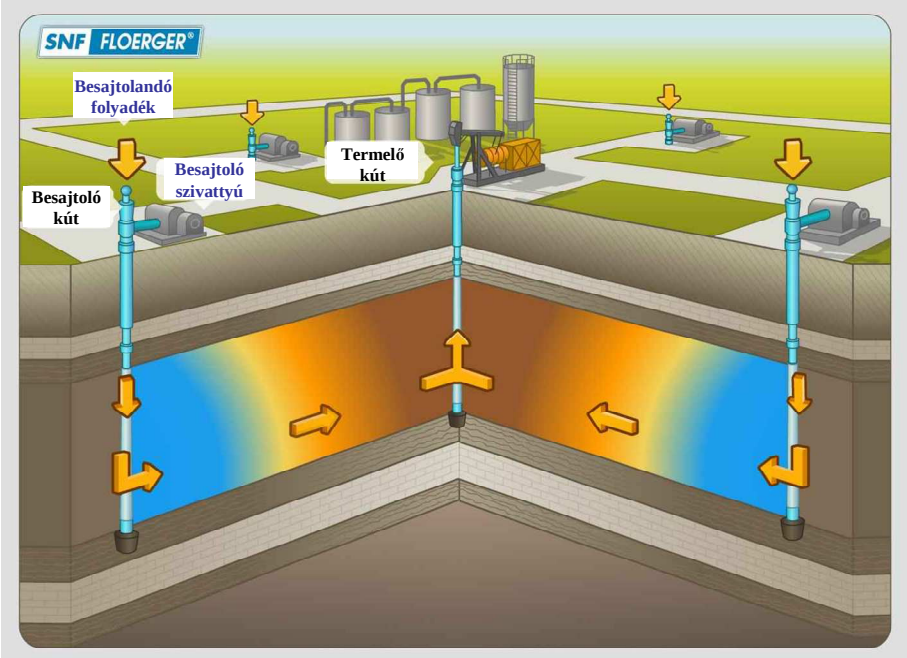
Az IOR (**I**mproved **O**il **R**ecovery) – a jelenlegi irodalom sok esetben pontatlanul, mint az EOR szinonimáját használja, azonban az EOR az IOR módszerek egy részhalmazát képezi. Az IOR magába foglalja a fokozott kőolajkihozatal számos módját, a tárolók jellemzését, a repesztő fúrást és a horizontális fúrást (vízszintes kutak esetében) is.

A 7. ábrán látható, hogy a harmadlagos kitermelésnek több altípusa van, melyek közül a legfontosabbak a következőek:

- ***Kémiai kihozatal***

Cél: a visszasajtolt áramoltatott vízhez adott vegyszerek segítségével a visszamaradt olaj mobilizálása és a tárolókőzet szemcsékről történő lemosása.

A 8. ábra egy olajkitermelő cégeket vegyszerekkel ellátó francia cég az SNF Floergel Oil Division honlapjáról származik. A sematikus ábra az irányított áramoltatáson alapuló módszereket szemlélteti.



8. ábra: A polimerrel történő harmadlagos kitermelési módszer sematikus ábrája [114].

Az ábra közepén a kitermelő kút található, amit egy képzeletbeli kör origójának tekintenek, a körív megtervezett pontjaira a besajtoló kutakat helyezik el. Ezeken a besajtoló kutakon sajtolják be az alkalmazott módszernek megfelelő anyagokat. Jól látható, hogy a barnával jelölt „olajfolt” a termelő kút felé halad, anélkül, hogy maradványtelepeket vagy olajpadot hagyna hátra.

A felhasznált vegyszerkombinációk alkalmazhatóságának kulcsa, hogy a két egymással érintkező folyadékelegy (víz/olaj) határfelületi feszültsége ultra alacsony legyen [115].

Ennek érdekében tenzidekből és más vegyszerekből álló oldatokat áramoltatnak annak érdekében, hogy lemossa a kőzetfelszínről és a kőzetpórusokból a megkötődött olajat és a kitermelő kút felé mobilizálja azt.

- ***Termikus kihozatal:***

Cél: Termikus módszerekkel fokozni a rétegnyomást a tárolókőzetben, csökkentve a visszamaradt olaj viszkozitását, megnövelve ezáltal a mozgékonyságát.

Például ciklikus gőzinjektálással, vagy helyben történő égetéssel. (A gőzinjektálás általánosan alkalmazott módszer Kaliforniában már az 1960-as évek eleje óta.)

Számos olajtároló kőzet réteghőmérséklete alacsony, 40 °C alatti, ezért ezeken a területeken lehetőség van a hőmérséklet emelésével fokozni a rétegnyomást. Magyarországon ezzel szemben világviszonylatban egyedülállóan sok, magas hőmérsékletű kőolajteleppel kell számolni (a réteghőmérséklet magasabb, mint 60 °C).

Viszont egy másik szempontból ez a magyarázata a magyarországi termálfürdők nagy számának. A geotermikus gradiens értéke hazánkban többszöröse a világviszonylatban megszokott értéknek [116]. Ennek hatására hazánkban egy új kőolaj bányászati technológia fejlesztése során több változó mellett a kőolajtelepek magas hőmérsékletével is számolni kell, ami „hőálló” vegyszerek fejlesztését és alkalmazását igényli. A termikus EOR technikák általánosságban magasabb kihozatalt eredményeznek, mint a kémiai EOR technikák. Az egyszerű termelés ellenére hőveszteséggel és levegőszennyezéssel kell számolni. A levegőszennyezés a kitermelt olaj egy részének elégetéséből ered, amely gőztermelésre használódik fel. Ha helyben történik az égetés a termelési mutatók ugyan kedvező eredményeket mutatnak, azonban a termelvény égéstermékekkel szennyezett lesz.

- ***Elegyedő kihozatal:***

Cél: az áramoltatott vízhez adott vegyszerek segítségével a visszamaradt olajjal jól elegyedő anyagok használata. Alacsony viszkozitású nyersolajok potenciális kitermelési eljárása. Az alkalmazás során csökkenteni kell az IFT-t és a viszkozitást, például: szénhidrogén gázokkal (LPG - **L**iquefied **P**etroleum **G**as), elegyedő széndioxidos elárasztással (CO_2), nitrogén-, alkoholok-, besajtolásával.

- ***Egyéb kihozatali módok***:

Rendkívül változatos és sokoldalú technológiákat foglal magába, pl.: baktériumok alkalmazását, elektromos eljárásokat, mechanikai eljárásokat stb. [113].

Ezen módszerek közül a legismertebb a mikrobák által fokozott kőolaj kihozatal, (MEOR: **M**icrobial **E**nhanced **O**il **R**ecovery). Alkalmazása manapság még nem elterjedt, ennek egyik oka magas költsége másrészről a technológia még gyerekcipőben jár. Ebben a kihozatali módszerben olyan általában génmódosított baktériumtörzseket használnak fel, amelyek a tárolókőzetbe juttatva aktiválódnak és anyagcseréjük során az ott jelenlevő hosszú alkilláncú szénhidrogéneket megemésztik, melynek eredményeképp olyan úgynevezett biotenzideket állítanak elő, amelyek a vizes elárasztás során megnövelik a tárolókőzetben található nyersolaj migrációját.

EOR technikákkal a hagyományos módszerek használata során visszamaradt olaj kihozatala további 20-60 %-kal fokozható. Viszont ezt a fokozott kihozatalt számos körülmény együttes hatása befolyásolja. Például:

- A rendelkezésre álló olaj összetétele
- A kőzet anyagi minősége
- A tárolókőzet porozitása és áteresztőképessége
- A tárolókőzetben uralkodó hőmérsékleti- és nyomásviszonyok
- A visszamaradt olaj mobilizálhatósága
- Az adszorpciós folyamatok [117-120]

A kitermelés érdekében számos szakterületet átfogó vizsgálatot kell végezni. Emiatt geológusok, vegyészek, fizikusok, matematikusok, közgazdászok, stb. együttes munkájára van szükség.

II. 4. 4. Tenzidadszorpció a kőolaj kihozatalban

A tenzidadszorpciós folyamatok pontos ismerete elengedhetetlen, hiszen a mezőbe történő besajtolás során az aktív hatóanyag a kőzeten történő áramoltatás ideje alatt megkötődik a kőzetszemcsék felületén és a pórusaiban is, így előfordulhat, hogy mire eljut a célhelyre a hatóanyag koncentrációja a megkötődés miatt olyan szinten lecsökken, hogy a várt hatást nem tudja kifejteni [117-120]. Emiatt az egyes hatóanyagok kőzetfelületen történő veszteségének mennyiségi ismerete a besajtolási protokoll kidolgozásához nagyon fontos.
A kereskedelmi forgalomban kapható tenzidek négy alaptípusának nem mindegyike alkalmazható kőolaj kihozatali célokra.

Klasszikusan ez a négy csoport az EOR alkalmazhatóság szempontjából:

- *Anionos tenzidek*: kémiai elárasztási technikában elterjedtek az anionos tenzidek, mert ellenállók a retencióval szemben és viszonylag olcsón előállíthatóak.
- *Kationos tenzidek*: kémiai elárasztásos technikában kevésbé alkalmazottak, mert negatívan töltött felületeken (pl. agyagásványok) nagymennyiségben adszorbeálódnak.
- *Nemionos tenzidek*: a tenzidek ezen osztályát kiterjedten alkalmazzák a kémiai elárasztásban, leginkább, mint az alkalmazott tenzidkeverék egyik alkotója. Azonban napjainkban növekszik a nemionos tenzidek primer tenzidként való felhasználása. Vizes oldatban sem képeznek ionos formát, tenzid jellegét (amfipatikus tulajdonságát) az eltérő liofilitású részeknek köszönheti. Sótűréssel szemben nagyobb ellenállást mutatnak, mint az anionos tenzidek és általában olcsóbbak is azoknál.
- *Amfoter tenzidek*: ezt a típust EOR technikában egyáltalán nem alkalmazzák.

A kihozatal érdekében felhasznált hatóanyag karakterizálása rendkívül fontos. Általában szulfonát típusú tenzideket alkalmaznak, ahol a molekulatömeg a 350 - 450 $g.mol^{-1}$ tartományba esik. Hagyományosan a tároló kőzetből történő kőolaj kihozatalra felhasznált tenzidek adszorpciós kapacitás értéke 0-2,5 $mg.g^{-1}$ tartományba esik. Dinamikus vagy sztatikus módszer segítségével mérhető az adszorbeált anyagmennyiség. A 10^{-5}-10^{-4} $g.cm^{-3}$ az ideális cmc érték tartomány a kémiai elárasztásos felhasználásra [113]. Ha ez az oldat olajos fázissal találkozik a tenzid amfipatikus tulajdonságának köszönhetően felhalmozódik a kialakult határfelületen, aminek eredményeképp az IFT drasztikusan lecsökken.

A három alap EOR típus összehasonlítása esetén, (mekkora és milyen mennyiségben növeli a kitermelt olaj mennyiségét) elmondható, hogy kémiai elárasztás alkalmazása esetén az aktív komponensek érzékenyek a sótartalomra [121,123].

A szervetlen ionok (leginkább Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok) csökkentik a cmc értékét. Az ionos tenzidek esetén a szervetlen elektrolittal bevitt ellenionok leárnyékolják a fejcsoportok elektromos taszítását, így megkönnyítik a tenzid-ionok micellába rendeződését, azonban ha a szervetlen ionok mennyisége túl magas az a tenzid oldhatóságára is befolyással bír, oldhatatlanná válik és ún. kisózódási folyamat eredményeképp kicsapódik az oldatból.

A szervetlen sók a nemionos tenzidek cmc értékét is csökkentik valamelyest, a kisózó hatás következtében.

III. Kísérleti rész

III. 1. Felhasznált anyagok

A vizsgálatokhoz használt kereskedelmi forgalomban kapható vegyszerek listája a Függelék 1. táblázatában található, a táblázat tartalmazza a vegyszerek legfontosabb adatait és a disszertációban használt rövidítését.

Ultratiszta víz: a vizsgálatokban használt nagytisztaságú ioncserélt vizet a MERCK gyártmányú Milli-Q® Integral system típusú készülék állította elő.

Szintetikus rétegvíz (SZRV): szabvány, a sztatikus adszorpciós vizsgálatokhoz a tárolókőzetben uralkodó ionkoncentráció szimulálásához használtam.

Összetétele 1 L térfogatra vonatkozóan:

- Nátrium klorid 0,56 g
- Nátrium bikarbonát 2,60 g
- Kalcium klorid dihidrát 0,05 g
- Nátrium acetát trihidrát 2,60 g

Algyői rétegvíz (ARV): szintén a sztatikus adszorpciós vizsgálatokban használtam. Ez a víz az Algyői olaj kitermelés során kitermelt és emulzióbontás után visszamaradt olajos fázistól szeparált, ülepített és szűrt természetes rétegvizet jelenti, amelyet a vizsgálatokhoz a MOL Nyrt. biztosított.

Kereskedelmi forgalomban nem kapható vegyszerek:

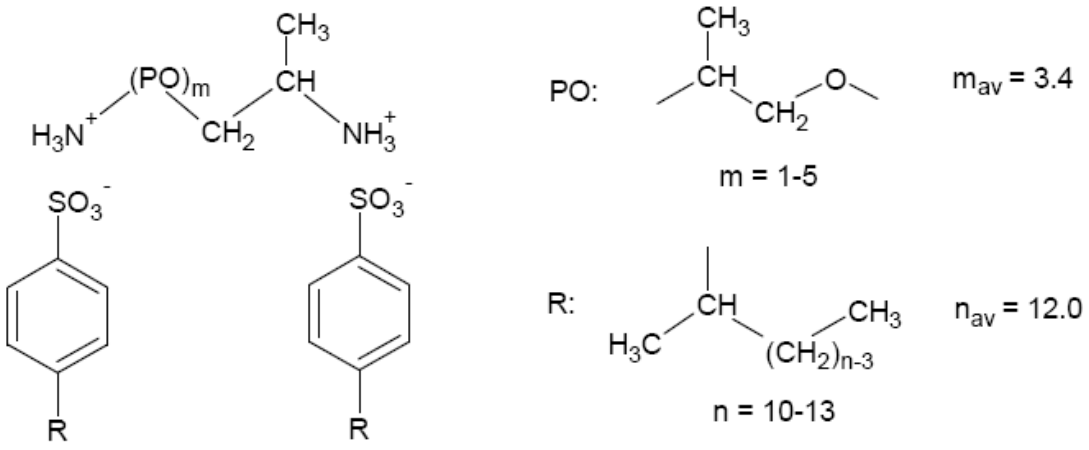
A MOL Nyrt. kutató-fejlesztő laboratóriumában szintetizált polidiszperz anionos gemini tenzid a bisz-alkil benzol szulfonát Jeffamin só (ABSJ) [124], amelynek szerkezeti képlete a 9. ábrán látható.

Átlagos moláris tömege M = 884 $g.mol^{-1}$, micellaképződési koncentrációja cmc = 0,06-0,12 mM – kalorimetriás vizsgálatok alapján (T = 283 – 343 K).

Sztatikus adszorpciós vizsgálatok adszorbensei:

- Kvarc őrlemény 100-250 μm szemcseméretű szitafrakciója
- Berea homokkő 100-250 μm szitafrakciója az USA-ból a Temco® vállalattól vásárolva. A Berea homokkő egy standard, sokat vizsgált homokkő típus, amelyet a kőolaj kitermelő vállalatok kutatásaiknál a kiszorítási vizsgálatoknál, mint magmintát használnak [125-126].

- Algyői homokkő 100-250 μm szitafrakciója, a MOL Nyrt. által biztosítva. Olyan homokkő, amely próbafúrás során került a felszínre, de a geológusok vizsgálatai által biztosan állítható, hogy nem találkozott nyersolajjal, azonban, biztosan a tárolókőzetből származik.
- Olajos Algyői homokkő 100-250 μm szitafrakciója, szintén a MOL Nyrt. által biztosítva. A tárolókőzet aktív részéről fúrt magminta, amely valamikor nyersolajat tárolt, emiatt felületén maradványolajjal kell számolni.



9. ábra: A bisz-alkil benzol szulfonát Jeffamin só (ABSJ) szerkezeti képlete.

III. 2. Mérési módszerek

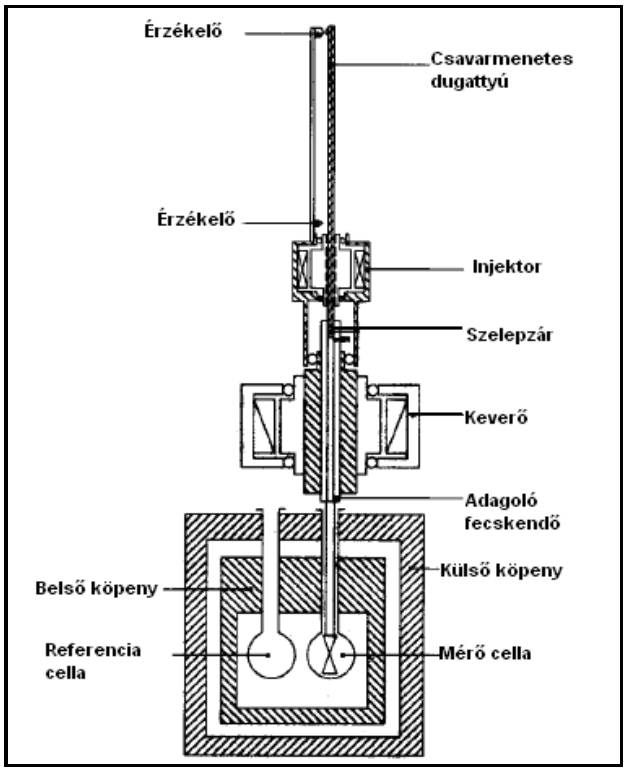
III. 2.1. Differenciál termogravimetria

A β-ciklodextrin víztartalmát az oldatok pontos koncentrációjának elkészítéséhez Mettler-Toledo típusú termogravimetriás készülékkel határoztam meg a 25-1000 °C hőmérséklet tartományban, 5 °C.perc^{-1} sebességgel történő felfűtéssel.

III. 2.2. Izoterm titrációs mikrokalorimetria

A mikrokalorimetriás méréseket egy VP-ITC (Microcal, USA) kvázi-izoterm titrációs mikrokaloriméterrel végeztem. Az ikerdetektoros elrendezésű készülék felépítését a 10. ábra mutatja.

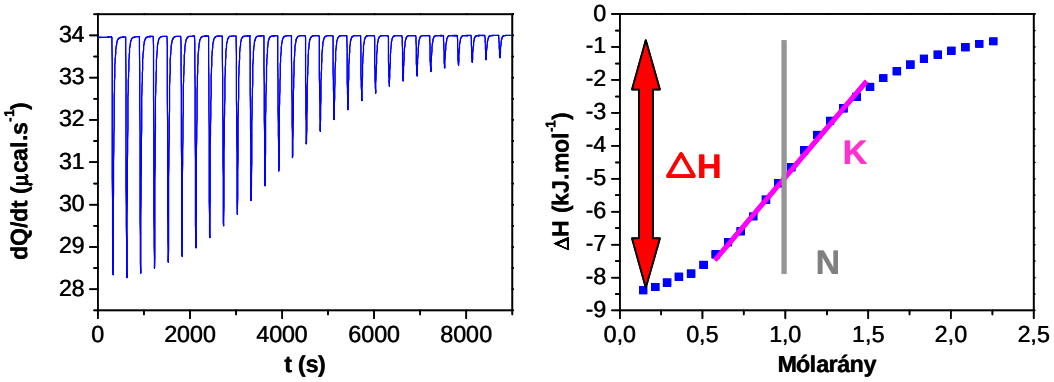
A kaloriméterben két, nagy érzékenységű fűtő/hűtő-rendszer működik, amelyeket visszacsatolási elven alapuló mikroelektronika vezérel. Az egyik fűtőrendszer a referenciacella hőmérsékletét tartja állandó értéken, az általában 1 °C-kal alacsonyabb hőmérsékletű adiabatikus külső köpennyel szemben. A másik a mérőcella és a referenciacella közötti hőmérsékletet egyenlíti ki, amikor a mérőcellában egy termikus esemény következik be. Ez a fűtő, illetve hűtő teljesítmény szolgáltatja a kalorimetriás jelet (11. ábra). A mérő- és a referenciacella aranybevonattal ellátott Hastelloy® Alloy C-276 ötvözetből készült, beépített, gömb alakú tartály, amelyet a belső köpenyben rögzítettek.
A Hastelloy® Alloy C-276 ötvözet kobalt-molibdén-króm-volfram-vas-szilícium-szén-nikkel tartalmú ötvözet. Az amerikai Haynes Instrument levédett márkaneve. Ezt a korróziónak ellenálló ötvözetet kémiai reaktorok szerkezeti anyagaként használják.



10. ábra: A kaloriméter sematikus felépítése.
(Az ábra a készülék használati útmutatójából származik).

A titrációs kaloriméter tartozéka egy számítógéppel vezérelhető mikrotitrátor, amelyből a titráló oldat adagolása akár 1 mikroliteres léptékben is történhet, vége egy olyan merev fémkapilláris, amelyhez forgatható keverőlapát csatlakozik. A fecskendőbe betöltött titrálófolyadék a lapát hossztengelyében végigfutó furaton (kapillárison) keresztül jut a mérőcellába.

A mérőcella térfogata a gyártó cég által kalibrált állandó érték, 1,4163 cm^3. Ebbe a cellába került a βCD vizes oldata, cmc mérések esetén pedig ultratiszta víz. A büretta (fecskendő) össztérfogata 290 mikroliter, amelyet különböző tenzidek vizes oldatával töltöttem fel. A méréseket e térfogatok ismeretében körültekintően kell megtervezni.



11. ábra: Tipikus exoterm kalorimetriás entalpogram (bal oldalt) és annak csúcsonkénti integrálásából kapott S-görbe (jobb oldalt).

A 11. ábra bal oldalán egy tipikus exoterm titrálási görbe látható. Ezt a jelet Origin® szoftver segítségével csúcsonként integrálva kapható a jobb oldali ábra, amelyről a következő információk adhatóak meg. ΔH megadja a reakciót kísérő entalpiaváltozást. Az egyensúlyi állandó (K) az S görbe felszálló ágának meredeksége. Az integrál inflexiós pontjából a sztöchiometriát (N) tudhatjuk meg.

Minden vizsgálat esetében 290 rpm volt a keverési sebesség, két injektálás között a várakozás ideje 5 perc, a titráló oldat beadagolásának ideje 30 sec volt.

III. 2.3. Felületi feszültség mérése

A felületi feszültség mérése Krüss K100MK2 digitális felületi feszültség mérő készülékkel történt. A műszer a LabDesk® szoftver által irányított, és csatlakozik hozzá egy Metrohm® automatizált titráló rendszer, továbbá egy vízcirkulációs termosztát a mérések hőmérsékletének szabályozásához. A standard deviáció a vizsgálatok alatt kevesebb, mint 0.1 $mN.m^{-1}$ volt.

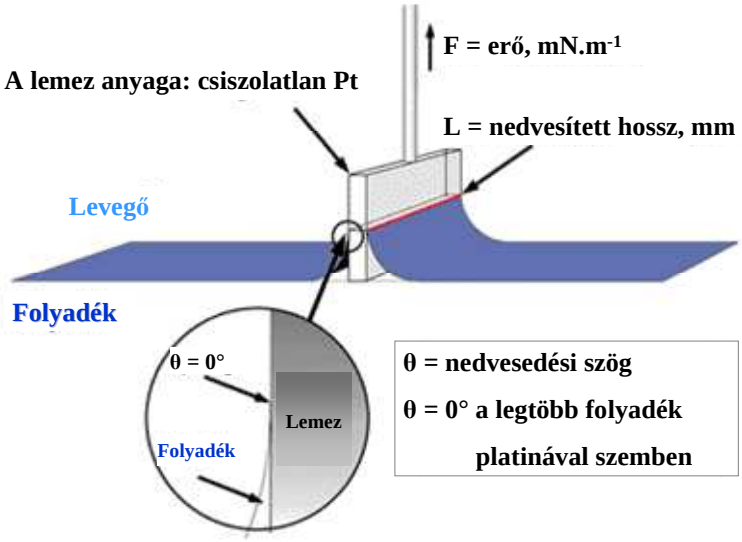
Felületi feszültség mérések esetében fordított titrálást alkalmaztam. A méréseknél minden esetben 50 mL térfogatú tömény tenzid oldatból indultam ki, amit ultratiszta vízzel, vagy

βCD oldatával titráltam. A titrálás alatt a vizsgált rendszer térfogata végig állandó volt. A beadagolt térfogat után 10 másodpercig keveredett a rendszer, majd a beadott térfogatnak megfelelő mennyiséget eltávolított a rendszerből. Az automata titráló berendezés 34,0 mL.perc^{-1} sebességgel adagolta be, illetve szívta ki a szükséges folyadéktérfogatot. Wilhelmy-féle lemezkiszakításos módszert használtam.

Minden mérési pont 5-10 mérés átlagából adódott. A ciklodextrint is tartalmazó méréseknél ultratiszta víz helyett βCD oldattal titráltam a rendszert. Ennek hatására a titrálás alatt a tenzid anyagmennyisége folyamatosan csökkent, míg az alkalmazott βCD koncentrációja folyamatosan emelkedett.

III. 2.3.a. Wilhelmy-féle lemezkiszakításos módszer

Alapja a folyadékba részlegesen bemerülő Wilhelmy-lemez (12. ábra) folyadékfelszínből történő kiszakításához szükséges erő mérése, melyből a felületi feszültség meghatározható. A lemez anyaga leggyakrabban üveg, platina vagy szűrőpapír. A lemezre lefelé a folyadékfázis irányba a gravitációs erő és a felületi feszültség hat, a felhajtóerő pedig felfelé.



12. ábra: A Wilhelmy-féle lemezkiszakításos módszer [127].

Vizsgálataimban csiszolatlan platina lemezt használtam, ami optimálisan nedvesedik vízben. Nedvesedési szöge 0°, ezért a cos θ = 1, a felületi feszültség értéke csak a lemez geometriájától, és a mért erőtől függ. Ez az adat szemiempírikusan az alábbi egyenlet szerint számolható:

$$\gamma = \frac{F}{L \cdot \cos\theta} \qquad (1)$$

ahol γ az adott folyadék felületi feszültsége, L a lemez kerülete, θ a peremszög, és F a lemez folyadékfelszínből történő kiszakításához szükséges erő [128].

III. 2.4. Fajlagos felület meghatározása

A sztatikus adszorpciós vizsgálatokhoz az adszorbensek fajlagos felülete N_2 gázadszorpcióval lett meghatározva 77 K-en Micromeritics Gemini 2375 szorptométerrel. Számítógépes kiértékelés alapján a további számolásokhoz a BET egyenlettel történt illesztés eredményéből kapott fajlagos felület értékeket használtam.

III. 2.5. Röntgen diffrakciós analízis (XRD)

A sztatikus adszorpciós vizsgálatok adszorbenseinek ásványi anyag összetételének analízisét a MOL Nyrt. kutatás-fejlesztési laboratóriumában végezték.
Az elemzések Philips 1820-as típusú röntgen diffraktométerrel készültek. A mérési paraméterek: Cu anód; K_α sugárzás; 40 kV generátor feszültség; 30 mA generátor áramerősség; $K_{\alpha 1}$ = 1,54056 nm és $K_{\alpha 2}$ = 1,54439 nm hullámhosszakon, beépített monokromátorral, a mérési tartomány kezdő szöge 2°2Θ és záró szöge 70°2Θ volt. A mérési eredmények kiértékelése XDB szoftverrel történt.

III. 2.6. UV-VIS abszorpciós spektrofotometria

A szilárd/folyadék határfelületi adszorpciós vizsgálatok felülúszójának analízisét Uvikon K-930-as kétutas fotométerrel végeztem (Kontron Instruments). Az alapvonalat ultratiszta vízre vettem fel. A mintákat 1 cm-es kvarc küvettában mértem, ultratiszta vízzel szemben.
UV - spektrofotométerrel az ABSJ abszorpciós spektrumának 200-500 nm tartományban történő felvétele után, az analitikai méréseket az abszorpciós maximumon, a 225 nm-en leolvasott abszorbancia értéknél végeztem

III. 2.7. HPLC-MS folyadékkromatográfiás tömegspektrométer

A sztatikus adszorpciós vizsgálatok során használt minta előkészítése a következő procedúra szerint történt: 2 g adszorbens és 20 mL tenzid oldat (0-0,8 $g.L^{-1}$ növekvő tenzid koncentrációban) összemérése után a sorozat tagjai termosztálásra és folyamatos kevertetésre kerültek. Az adszorpciós egyensúly beállása után (24 óra) a mintákat lecentrifugáltam Sorvall K500 B szupercentrifuga segítségével (11.000 rpm, 60 perc). Majd ezt követte a felülúszó oldatok koncentrációjának meghatározása.
Ezt megelőzte a kalibráló egyenesek felvétele, mindkét alkalmazott méréstechnikával (UV-spektrofotometria, HPLC-MS analízis).

A sztatikus adszorpciós vizsgálatok során a felülúszó oldatok analízisének másik módja egy teljesen egyedülálló összeállítású HPLC-MS rendszer volt.
Doktori munkám részét képezte a kereskedelmi forgalomban kapható mérőműszer átalakítása és alkalmassá tétele sztatikus adszorpció mérésére és az alkalmazhatóság bizonyítása összehasonlító vizsgálatok elvégzésével.
A készülék kapcsolási rajza a 13. ábrán látható.
Szembetűnő a készülék rendkívüli bonyolultsága és összetettsége, szinte minden alegysége számítógépesen irányított és ellenőrzött (a 13. ábrán a számítógépes ellenőrzés és irányíthatóság piros vonallal jelzett).
A vizsgálatokhoz használt eluensek a kigázosítón áthaladva jutnak a kétféle folyadékpumpa egyikébe. (Az eluensek áramlása a 13. ábrán fekete vonallal van jelölve, iránya: Eluensek → Kigázosító → Folyadékpumpák → Injektor → Ionizátor).

A műszer alegységei:

Kigázosító: Knauer típusú négycsatornás kigázosító. 62 mbar vákuum előállításával végzi az eluensek kigázosítását. Az átáramlott eluens kerülhet az Agilent vagy a Knauer folyadékpumpába.

Kétfejes LC pumpa: Agilent 1200 típusú folyadékpumpák. Két dugattyús pumpával rendelkezik, működtetésük számítógépről szoftveresen vezérelhető, ezt a ChemStation® szoftver végzi. Beállítható a folyadékáramlás sebessége (0,001-5 $mL.perc^{-1}$) és a pumpák által szállított eluensek százalékos megoszlása. A homogén keveredést egy JET keverő, a

pulzálás csökkentését egy dampener egység biztosítja. Innen az áramoltatott eluens a termosztátba kerül.

Termosztát: Agilent G1316A/B típusú, Peltier-elven működő. Ennek segítségével számítógépről szoftveresen beállítható a kívánt folyadék hőmérséklet 10-100 °C-ig ±0,05 °C stabilitással. Kétféle, 3 és 6 µl-es a fűtő/hűtő bordákon átvezetett kapilláris választható.

Egyfejes LC pumpa: Knauer K-1001 típusú folyadékpumpa, a mintaadagoló egység bonyolult injektor része miatt van rá szükség. Az áramlási sebesség 0,33 $mL.perc^{-1}$.

Kompresszor: JUN-AIR 4000-40MD3 típusú, áramfelvétele 16 A, levegőszállítás 8 bar nyomáson 10 $L.perc^{-1}$. A készülék a vízgőztartalmat lekondenzálja egy gyűjtőedénybe, továbbá a tartályba csatlakozó ágat további szűrőkön és szárítótölteten vezeti át. A levegő innen nyomásálló teflon vezetéken keresztül a nitrogén generátorba áramlik.

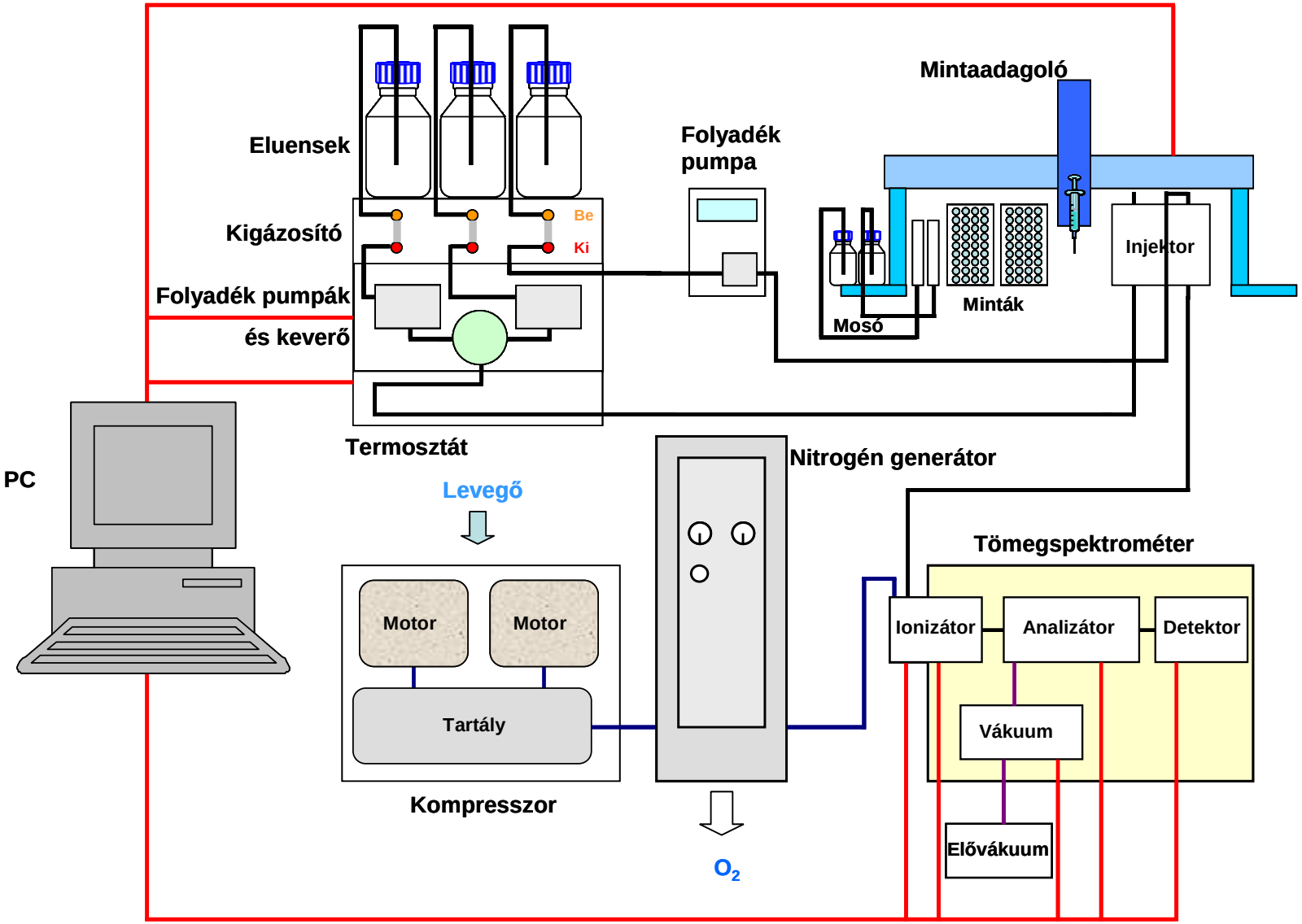
Nitrogén generátor: Parker Blaston N2-14A-1039 típusú, molekulaszűrős egység, adszorbens töltetekkel. A kimenő nyomás állítható (jellemzően 6 bar, max. 10 bar). A nitrogén tisztasága 99,2 %. Az elválasztott oxigén a légtérbe kipufog. A tovább áramló elválasztott nitrogén egy szénhidrogén csapdába kerül, ami a száraz nitrogénben maradt nyomnyi szénhidrogének és egyéb szerves szennyezők megkötésére szolgál, adszorpciós elven működik. A tiszta nitrogén a csapda után a tömegspektrométerbe áramlik.

Tömegspektrométer (MS): Agilent 6120 típusú, elektronspray (ESI) ionizátorral, kvadrupol analizátorral és négycsatornás detektorral szerelve.

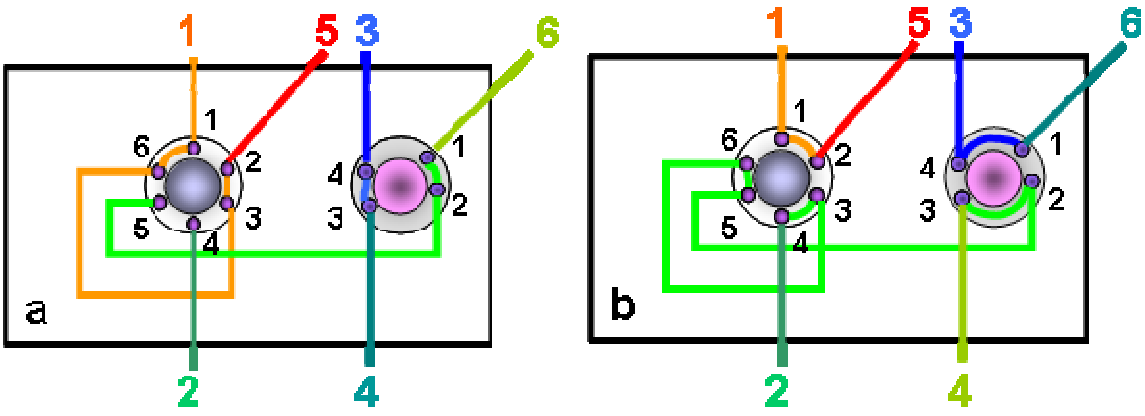
Vákuumpumpa: ez szolgáltatja az elővákuumot: Boc Edwards 18 típusú rotációs vákuumpumpa, EMF 20 típusú olajszűrővel. Szállítás 20 $m^3.h^{-1}$. A pumpa a működéséhez szükséges tápfeszültséget a tömegspektrométertől kapja, innen jön az elektronikus szabályozás is. Az MS készülékben egy turbomolekuláris szivattyú van. Ez állítja elő a nagyvákuumot ($5 \cdot 10^{-6}$ torr) a kvadrupol analizátor részére (13. ábrán Vákuum névvel jelölve, a tömegspektrométeren belüli alegységként). A turbomolekuláris szivattyúba nem kerülhet légköri levegő, csak kisvákuumú. Ezt az elővákuumot szolgáltatja a rotációs vákuumpumpa.

Működési paraméterek: az eluensek: ultratiszta víz, áramlási sebessége 0,33 mL.perc^{-1}, hőmérséklete 25 °C, a szárítógáz mennyisége 10 L.perc^{-1}, nyomása 1811 torr, hőmérséklete (elektronspray ionizátor) 350 °C, a kapilláris feszültség 3000 V, a vizsgálható ion töltése pozitív és negatív, a kvadrupol analizátor mérési paraméterei: gain 1, fragmentor 70, dwell 130 msec, cycle time 0,6 msec.cycle^{-1}.

Mintaadagoló: HTC CombiPal® szintén egyedi összeépítésű automata mintaadagoló, amely integrálva van a HPLC-MS készülék működésébe. 2x36 db minta mérésére van lehetőség két mintatartó tálcáján. Rendelkezik egy mosó állomással, ami a mintabeadagoló fecskendő tisztítását hivatott ellátni, melynek célja az analizátorba kerülő szennyezők okozta úgynevezett szellemcsúcsok megjelenésének elkerülése. Az injektor kinagyítva a 14. ábrán látható. Eltérően a legtöbb automata mintaadagolóval egy helyett két szeleppel rendelkezik. Ez az egység szintén szoftveresen irányított és programozott.



13. ábra: A HPLC-MS rendszer sematikus felépítése.



14. ábra: A 13. ábrán látható „injektor” alegység két lehetséges állása.

A 14. ábra az injektor egység két sorbakapcsolt szelepének működését mutatja feltöltés (load - 14. ábra/a) és injektálás (inject – 14. ábra/b) üzemmódban.

A 14. ábrán **1.**; **2.**; **3.**; és **4.**-gyel jelölt (színes) kimenetek megfelelnek a 13. ábrán levő „injektor” alegységen látható kimeneteknek. Az **5.** és a **6.** kimenetek a sematikus ábrán szándékosan nincsenek jelölve ugyanis az ezeken keresztül áramló eluensek a hulladékgyűjtőbe kerülnek.

14. ábra/a: LOAD állás. Az automata mintaadagoló beadja a soron következő mintát **1.** meneten át, amellyel feltölti a hatmenetes Valco szelep 1.→ 6. → 3. → 2. menet közé beépített 500 µL térfogatú hurkot. A felesleg az **5.** kimeneten távozik, a **2.** meneten keresztül érkezik az eluens az Agilent pumpa termosztátjából a hatmenetes Valco szelep 4. menetébe ahonnan az 5. meneten keresztül továbbhalad a négymenetes Valco szelep 2. menetébe, ahonnan az 1. meneten keresztül a **6.** injektor kimeneten át távozik a hulladékgyűjtőbe. A Knauer folyadékpumpa felől érkező eluens a **3.** injektor bemeneti álláson bejut a négymenetes Valco szelep 4. menetébe, ahonnan a 3. meneten keresztülhaladva az injektor **4.** kimenetén továbbhalad a tömegspektrométer ionforrásába.

14. ábra/b: INJECT állás. Célja a mintával feltöltött hurok tartalmának bejuttatása a tömegspektrométer ionforrásába. Mind a hatmenetes mind a négymenetes Valco szelep inject állásba fordítása során a belsejükben levő rotor elfordulása következik be, ami inject és load állásba más menetek között létesít mechanikus kapcsolatot. A négymenetes szelep szintén tartalmaz egy mintaadagoló hurkot, aminek térfogata 0,1 µL. Ez olyan kis

mennyiség, hogy a hurok a forgó rotorba van bemarva, ez a kis térfogatú és anyagmennyiségű minta jut be a tömegspektrométer ionizátorába.

„b” pozícióban az **1.**-**5.** injektor bemeneteken keresztül van kapcsolat a hatállású Valco szelep 1.-2. pontja között. Az Agilent pumpa termosztátja felől az injektor **2.** bemenetére érkező eluens a hatállású szelep 4. → 3. → 6. → 5. menetein keresztüljutva maga előtt tolja a mintát a négymenetes Valco szelep 2. menetébe és feltölti a bemart hurkot, mialatt az 1. meneten keresztül a felesleg kijut az injektor **6**. menetén a folyadékgyűjtőbe.

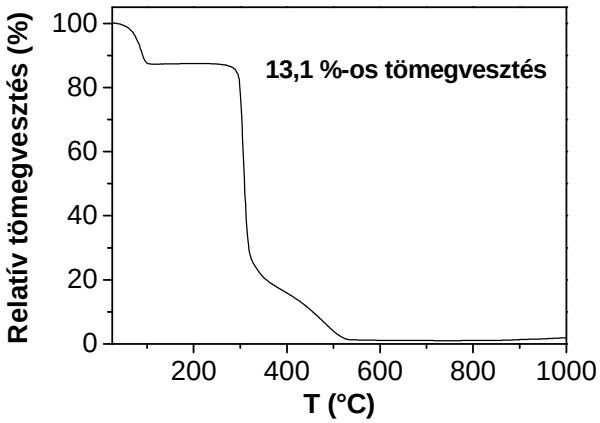
Pontosan számolt időzítés (késleltetés) után a négyállású Valco szelep is inject módba fordul és a mintával feltöltött bemart hurok a **4.** injektor kimeneti pontján keresztül bekerül a tömegspektrométer ionforrásába.

IV. Eredmények

IV. 1. Termogravimetriás mérés

Az elvégzett mérés alapján a *β*-ciklodextrin víztartalma 13,1 %-nak adódott (15. ábra), amely megegyezik az irodalomban közölt értékkel [54]. Továbbá megfigyelhető, hogy a ciklodextrin bomlása 260 ^{o}C felett kezdődik, amely szintén megegyezik az irodalmi adattal.

*β*CD oldatok készítésekor a pontos koncentráció eléréséhez ezt az adatot mindig figyelembe vettem.



15. ábra: *β*CD víztartalmának termogravimetriás meghatározása.

IV. 2. Kalorimetriás vizsgálatok

Kalorimetriás méréstechnikával *β*-ciklodextrin tenzidekkel történő komplexképződését tanulmányoztam szisztematikus vizsgálatok során.

IV. 2.1. Tenzid ciklodextrin zárványkomplex képződés – A reakciók sztöchiometriája

Mint minden komplexképződési reakció így a ciklodextrinek tenzidekkel történő reakciója is egyensúlyra vezető reakció, amely leírható a 2. egyenlettel [128-132]:

$$\beta CD + S \underset{K_d}{\overset{K_a}{\Longleftrightarrow}} \beta CD - S \qquad (2)$$

ahol *β*CD jelenti a *β*-ciklodextrint, S az alkalmazott tenzidet (surfactant), *β*CD-S a képződött komplexet. Az egyensúlyi reakciók jellemzően rendelkeznek egy asszociációs (K_a) és egy disszociációs egyensúlyi állandóval (K_d). Egyensúlyi állandó alatt végig az asszociációs egyensúlyi állandót fogom érteni, amely felírható a 3. egyenlet segítségével.:

$$K = \frac{[\beta CD - S]}{[\beta CD] \cdot [S]} \qquad (3)$$

ahol [*β*CD-S] a képződött komplex koncentrációját, [*β*CD] a *β*CD koncentrációját, [S] a tenzid koncentrációját jelenti.

Beszélhetünk azonban teljes (totális) tenzid koncentrációról ($[S]_{tot}$) is, amely a 4. egyenlet szerint felírható a komplexben lévő tenzid koncentrációjának és a szabad tenzid koncentrációjának összegeként.:

$$[S]_{tot} = [S] + [\beta CD - S] \qquad (4)$$

Ugyanezeket a szempontokat figyelembe véve beszélhetünk teljes *β*CD koncentrációról is $[\beta CD]_{tot}$, (5. egyenlet). A 3. egyenletből kifejezve a szabad ciklodextrin koncentrációt [βCD], majd behelyettesítve az 5. egyenletbe, kapjuk:

$$[\beta CD]_{tot} = [\beta CD - S] + [\beta CD] = [\beta CD - S] + \frac{[\beta CD - S]}{K \cdot [S]} \qquad (5)$$

Amennyiben az egyenletet rendezzük a képződött komplex koncentrációjára ([βCD-S]) egy másodfokú egyenletet kapunk (6. egyenlet). Az egyenletnek egy valós megoldása van [79]:

$$[\beta CD - S]^2 + \left(-[\beta CD]_{tot} - [S]_{tot} - \frac{1}{K} \right) \cdot [\beta CD - S] + [\beta CD]_{tot} \cdot [S]_{tot} = 0 \qquad (6)$$

A másodfokú egyenlet megoldóképletét felhasználva (7. egyenlet), definiálhatók az egyes paraméterek (a = 8. egyenlet, b = 9. egyenlet; c = 10. egyenlet)

$$[\beta CD - S] = \frac{-b - \sqrt{(b^2 - 4ac)}}{2a} \tag{7}$$

$$a = 1 \tag{8}$$

$$b = \left(-[\beta CD]_{tot} - [S]_{tot} - \frac{1}{K}\right) \tag{9}$$

$$c = [\beta CD]_{tot} \cdot [S]_{tot} \tag{10}$$

A kaloriméter által minden i-edik lépésben regisztrált hőváltozást a 11. egyenlet írja le.:

$$Q_i = \Delta H_i \cdot V_0 \cdot [\beta CD - S]_i \tag{11}$$

Mivel a VP-ITC egy kompenzációs kaloriméter, minden i-edik lépésben a referenciacellával azonos hőmérsékletűre állítja a mérőcella hőmérsékletét a ráadott (ráfűt) illetve az elvont (ráhűt) impulzusok segítségével és méri az ehhez szükséges teljesítményt (P) (12. egyenlet).:

$$P(t) = \frac{dQ}{dt} \tag{12}$$

$$\Delta H = \int P_i(t)dt \tag{13}$$

A kaloriméterhez tartozó kiértékelő szoftver az Origin® használatával a kalorimetriásan kapott jelet integrálva (13. egyenlet) (korábban bemutatva 11. ábra) megkapható a komplexképződési reakciót kísérő entalpiaváltozás (ΔH), a reakció sztöchiometriája (N) azaz a komplexben lévő alkotók moláris aránya és a folyamatot jellemző egyensúlyi állandó (K).

A reakcióentalpia ismeretében a 14. egyenlet alapján a reakció szabadentalpia változása a 15. egyenlet felhasználásával pedig a reakció entrópia változása számolható.:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K \tag{14}$$

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G \tag{15}$$

A reakció entalpia azonban nemcsak kalorimetriásan, mint primer információ nyerhető, hanem azokban az esetekben, ahol ismert az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggése illeszthető (16. egyenlet).:

$$\ln K = P_1 + \frac{P_2}{T} + (P_3 \cdot \ln(T)) \qquad (16)$$

Az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggéséből az illesztett egyenlet paramétereinek felhasználásával meghatározható a van't Hoff-féle reakcióentalpia (17. egyenlet).:

$$\Delta H_{vH} = -RT^2\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right) = -R(P_2 - (P_3 \cdot T)) \qquad (17)$$

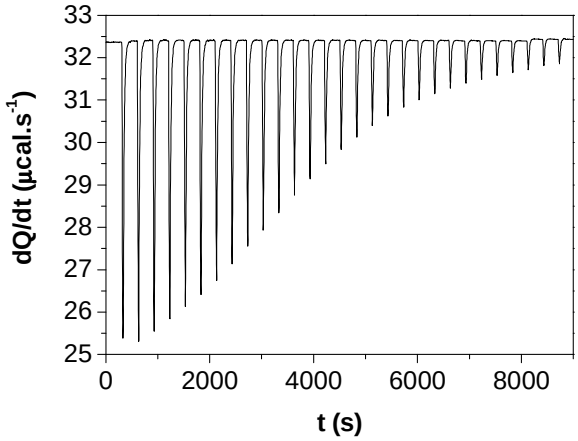
IV. 2.2. Tenzid ciklodextrin zárványkomplex képződés – A tenzid fejcsoportjának a komplexképzésre történő hatásának vizsgálata

Első lépésben azonos alkillánc hosszal rendelkező tenzideket választottam, amelyek fejcsoportja eltérő ionos illetve nemionos karakterű. A kiválasztott tenzidek és a vizsgálatok során alkalmazott koncentrációk az 1. táblázatban láthatóak. (A vegyületek elnevezései a Függelék 1. táblázatában találhatóak.) Ez alapján az is azonnal szembetűnik, hogy a választott tenzidek esetében alkalmazott koncentrációk alacsonyabbak, mint azok cmc-je. Ennek abból a szempontból van jelentősége, hogy törekedtem az egyes titrálási lépéseknél történő tenzid beadagolásának hatására bekövetkező demicellizációs entalpia zárványkomplex képződésre szuperponálódásának kiküszöbölésére.
A 288 - 388 K tartományban hőmérsékletfüggő vizsgálatot végeztem a fejcsoport befolyásoló hatásának vizsgálatára.

Táblázat 1.: A kiválasztott dodecil (C_{12}) alkillánc hosszúságú tenzidek: a mérési koncentrációk, és az alkalmazott tenzidek cmc értékei.

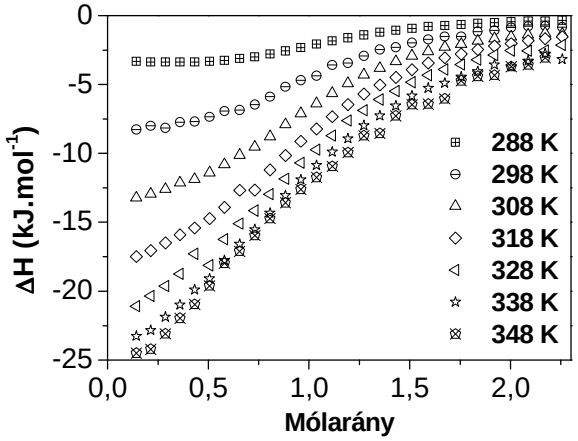
Vendégmolekula	$c_{Vendégmolekula}$ (mM)	$c_{\beta CD}$ (mM)	cmc (mM)	Referencia
DTAB	7	0.7	15.4	[133]
SDS	4	0.4	8.2	[133]
SDSN	5	0.5	9.3	[133]
DDAO (pH=8)	0.12	0.012	0.76	[134]

A 16. ábrán látható egy minta entalpogram, ez az ábra kívánja reprezentálni az összes elvégzett mérést, hiszen egyöntetűen mind exoterm volt, azaz a zárványkomplex képződés hő felszabadulással járó spontán folyamat.



16. ábra: Titrálási entalpogram a 0,7 mM *β*CD és 7 mM DTAB rendszer 298 K-en történő kalorimetriás mérése során.

A következő ábrán a mérési hőmérsékleteken kapott S-görbék láthatóak a *β*CD / SDSN rendszer esetében. A további három vizsgált rendszer azonos jelleget mutatott. A 2. táblázat a vizsgálati hőmérsékletekhez tartozó mérési eredményeket tartalmazza, amelyből többek között egyértelműen kiderül a komplexképződés sztöchiometriája is, ami 1 : 1 az ebben a fejezetben tárgyalt összes rendszer esetében.



17. ábra: 1:1 komplexképződési reakció hőmérsékletfüggő vizsgálata a 288 - 348 K közötti hőmérséklet tartományban. Az ábrázolt rendszer: 0,5 mM *β*CD / 5 mM SDSN.

Táblázat 2.: A vizsgált rendszerek esetében mért és számolt függvényértékek.

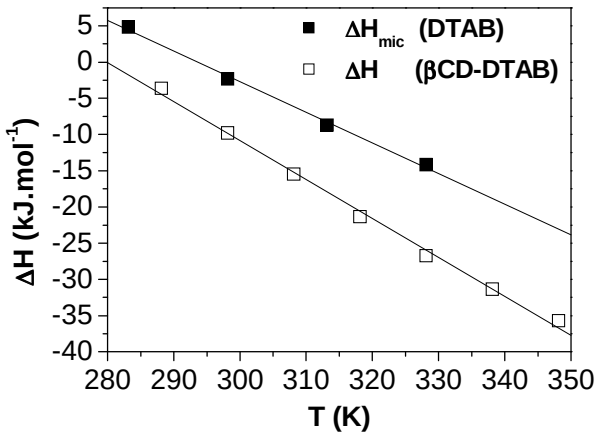
	T (K)	N	±	K (M^{-1})	±	ΔH ($kJ.mol^{-1}$)	±	ΔG ($kJ.mol^{-1}$)	TΔS ($kJ.mol^{-1}$)
DTAB	288	1,140	0,004	19600	258	-3,64	0,68	-23,68	20,04
	298	1,090	0,002	16700	142	-9,82	0,43	-24,10	14,29
	308	1,050	0,001	15500	94	-15,49	0,20	-24,72	9,23
	318	1,040	0,000	12200	38	-21,36	0,03	-24,89	3,52
	328	1,030	0,000	9440	149	-26,76	0,25	-24,97	-1,79
	338	1,010	0,001	7630	221	-31,38	0,43	-25,13	-6,25
	348	0,942	0,004	5830	293	-35,71	0,61	-25,10	-10,62
SDS	288	0,936	0,004	20100	278	-6,94	0,55	-23,74	16,80
	298	0,982	0,002	19600	258	-12,48	0,32	-24,50	12,02
	308	0,986	0,002	16900	150	-17,76	0,11	-24,94	7,18
	318	0,991	0,002	14600	58	-23,30	0,11	-25,36	2,07
	328	0,990	0,002	11700	58	-28,40	0,31	-25,56	-2,84
	338	0,987	0,002	9230	157	-32,76	0,49	-25,67	-7,09
	348	0,932	0,004	6440	269	-39,02	0,74	-25,39	-13,63
SDSN	288	1,190	0,006	23000	394	-3,83	0,67	-24,06	20,23
	298	1,090	0,002	16400	130	-9,53	0,44	-24,06	14,53
	308	1,030	0,000	14000	34	-15,55	0,20	-24,46	8,91
	318	1,020	0,000	12600	22	-20,82	0,01	-24,97	4,15
	328	0,998	0,001	10000	126	-26,14	0,22	-25,13	-1,01
	338	0,990	0,002	7610	222	-31,15	0,42	-25,13	-6,03
	348	0,983	0,002	6150	280	-34,75	0,57	-25,25	-9,50
DDAO	298	1,130	0,004	18700	222	-7,10	0,54	-24,38	17,28
pH = 8	318	1,200	0,007	13100	2	-17,80	0,11	-25,08	7,28
	328	0,977	0,002	8860	172	-22,45	0,07	-24,80	2,35

Annak érdekében, hogy a zárványkomplex képződési folyamatok termodinamikai hajtóerejét feltárjam, irodalomból vett, hőmérsékletfüggő micellaképződési entalpia adatokat hasonlítottam össze a komplexképződési folyamatokra mért reakció entalpia adatokkal. Az adatok a 3. táblázatban, az összehasonlító ábrák: 18.-19. az alábbiakban láthatóak.

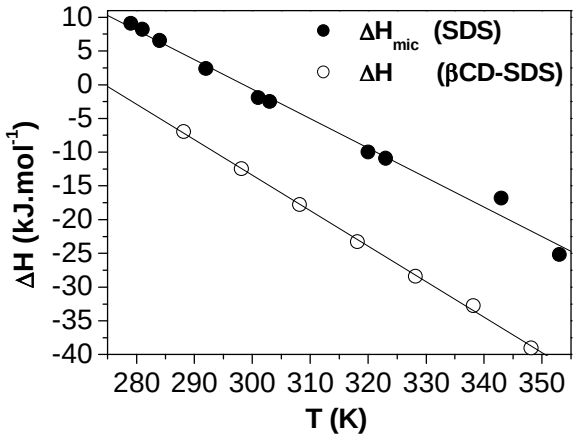
Két tenzid, az SDS [135] és a DTAB [136] irodalomból vett micellaképződési entalpia adatait az általam mért reakció entalpia adatokkal használtam fel az összehasonlításra.

A 18.-19. ábrák alapján jól látszódik, hogy a micellaképződés és a komplexképződés folyamata bár nem azonosak, azonban lefutásuk tendenciája azonos. Emiatt a micellaképződés hajtóerejének tekintett hidrofób effektus [137-141] bizton állítható, hogy a tenzidek ciklodextrinekkel történő komplexképződésére is meghatározó.

A hidrofób effektus során a vizes oldatban az egyedi tenzid molekulákat vízmolekulák veszik körbe, azonban ebben a „burokban” a vízmolekulák közötti hidrogén kötések sűrűbbek mint a tömbfázisban ezt a szerkezetet gyakran nevezi az irodalom egy úgynevezett jéghegy (iceberg) szerkezetnek [137-139].



18. ábra: DTAB tenzid micellaképződési entalpiájának és a *β*CD / DTAB rendszer reakció entalpiájának hőmérséklet függése.



19. ábra: SDS tenzid micellaképződési entalpiájának és a *β*CD / SDS rendszer reakció entalpiájának hőmérséklet függése.

A komplexképződési folyamat során a tenzid molekulák elhagyják ezt a burkot, megtörve ezzel a vízmolekulák által kialakított „jéghegyet” (iceberg collapse) és ez a folyamat endoterm jelleggel szuperponálódik a komplexképződés folyamatának entrópia növekedésére.

Annak eredményeképp, hogy a komplexképződési reakció során mért entalpia változás negatívabb, mint a micellaképződési folyamat entalpia változása, következik, hogy a komplexképződést további hajtóerők befolyásolják. Ilyen befolyásoló erő lehet az irodalomból ismert „nagyenergiájú” vízmolekulák távozása, amelyek vizes oldatban a zárványkomplex képződési reakciók elindulása előtt a ciklodextrin molekulák üregében

foglalnak helyet [4]. Ezek a molekulák a tömbfázisban lévő vízmolekulákhoz képest energetikai szempontból kedvezőtlen helyzetben vannak, hiszen az apoláris jellegű üregben taszító kölcsönhatásban állnak az üreg falával [142].

Szabadsági fokaik száma kisebb, továbbá nincs lehetőségük a tömbfázisban létrejövő másodlagos hidrogén kötés által felépített térháló szerű szerkezet energia csökkentő hatásának érvényesítésére, emiatt ezekhez a tömbfázisbeli vízmolekulákhoz képest jelentős energia többlettel rendelkeznek.

Az βCD üregében levő vízmolekulák száma vizes oldatban 9 [143].

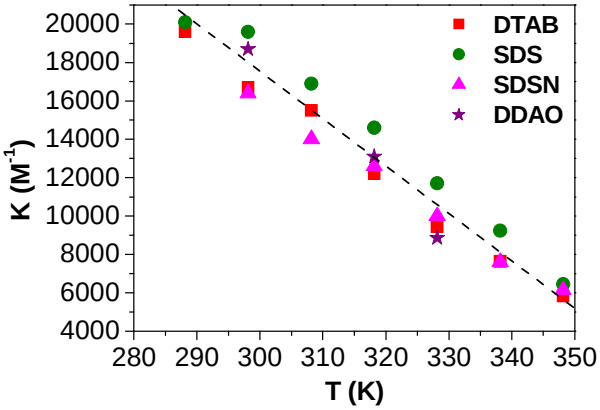
A vendégmolekula a ciklodextrin üregébe történő bekötődése során az addig ott helyet foglaló „nagyenergiájú" vízmolekulákkal kicserélődnek, amelyek így kijutnak a tömbfázisba, ez a kicserélődési folyamat mind az entrópia, mint az entalpia által kedvezményezett.

Táblázat 3.: Az irodalmi micellaképződési entalpia adatok és a komplexképződést kísérő reakció entalpia adatok (**SM**: jelentése saját munka).

	T (K)	ΔH (kJ.mol^{-1})	ΔH_{mic} (kJ.mol^{-1})	Referencia
DTAB	283		4.84	[135]
	288	-3.64		[131] **SM**
	298	-9.82	-2.34	[131] **SM**; [135]
	308	-15.49		[131] **SM**
	313		-8.71	[135]
	318	-21.36		[131] **SM**
	328	-26.76	-14.18	[131] **SM**; [135]
	338	-31.38		[131] **SM**
	348	-35.71		[131] **SM**
SDS	279		9.10	[136]
	281		8.20	[136]
	284		6.55	[136]
	288	-6.94		[131] **SM**
	292		2.40	[136]
	298	-12.48		[131] **SM**
	301		-1.90	[136]
	303		-2.50	[136]
	308	-17.76		[131] **SM**
	318	-23.30		[131] **SM**
	320		-10.00	[136]
	323		-10.90	[136]
	328	-28.40		[131] **SM**
	338	-32.76		[131] **SM**
	343		-16.80	[136]
	348	-39.02		[131] **SM**
	353		-25.20	[136]

A hidrofób effektus és a „nagyenergiájú” vízmolekulák üregből való távozása mellett további hajtóerők [62,134,142,144] a van der Waals féle vonzóerők a komplexet képező tenzidmolekula alkillánca és a ciklodextrin hidrofób ürege között. A van der Waals kötések kialakulása a komplexben exoterm folyamat, és entrópia veszteséggel jár.

E három folyamat entalpia és entrópia változásának relatív nagysága határozza meg a reakció szabadentalpia változását.

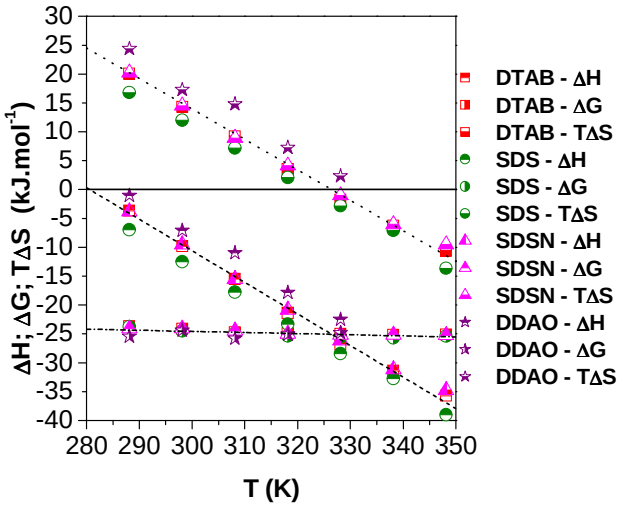


20. ábra: A kötési állandó hőmérsékletfüggése azonos alkillánc hosszal, de eltérő fejcsoporttal rendelkező tenzidek βCD-nel történő komplexképződésekor.

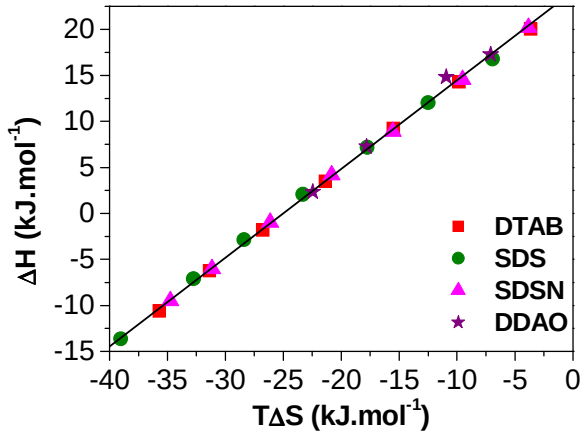
A hőmérséklet hatásának vizsgálata során (20. ábra) szembetűnik az egyensúlyi állandó csökkenése a hőmérséklet növekedésével.

Megállapítható, hogy függetlenül a fejcsoport jellegétől azonos típusú alkilláncok esetén a fejcsoport nincs jelentős hatással a komplexképződési folyamat egyensúlyi állandójára, azaz az egyensúlyi állandó közel független a fejcsoport természetétől.

Amennyiben a különböző termodinamikai függvényeket egy ábrán mutatom be (21. ábra) három hőmérséklet tartomány megállapítására nyílik lehetőség. Ezek: 281 K alatt a komplexképződés folyamata entrópia hajtott, 281 és 327 K között entrópia és entalpia hajtott, 327 K felett pedig már csak tisztán entalpia által kontrollált.



21. ábra: A komplexképződés termodinamikai potenciálfüggvényei (entalpia, szabadentalpia és entrópia változás) a hőmérséklet függvényében.



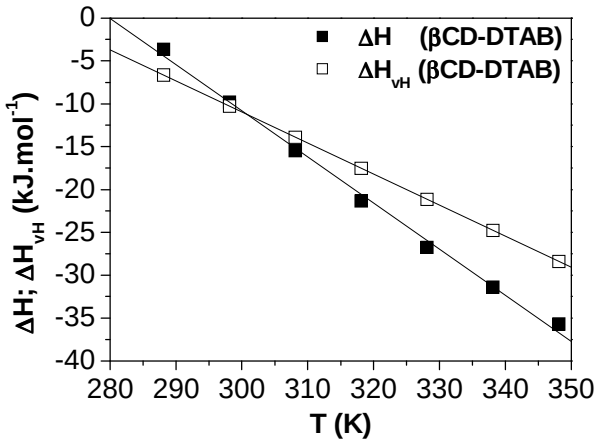
22. ábra: Entalpia-entrópia kompenzáció a vizsgált rendszerekben.

A reakció szabadentalpia változásának közel állandó volta az entalpia-entrópia kompenzációból adódik [145,146]. Ez könnyen igazolható, ha az azonos hőmérséklethez tartozó entalpia változás értékeket az entrópia változásának függvényében kerülnek ábrázolásra (22. ábra). Az így keletkező egyenes meredeksége közel 1: minden mérési pont egy egyenesre esik függetlenül az alkalmazott tenzid fejcsoportjának jellegétől.

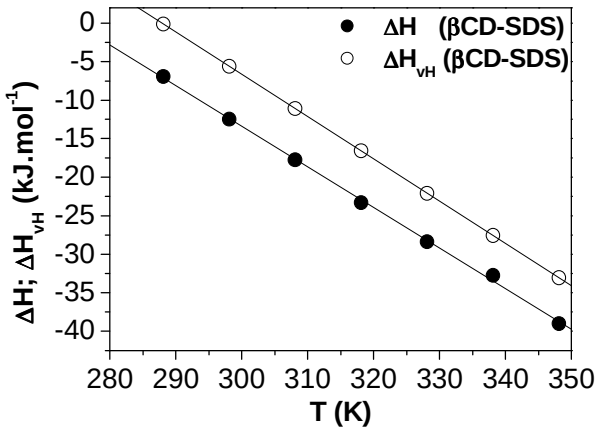
Tehát a komplexképződés folyamata közel független a tenzid fejcsoportjától.

Az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggéséből a 16. és a 17. egyenletek felhasználásával számolt van't Hoff-féle entalpia változás [147-149] (23.-24. ábra) igazolja, miszerint a

számolt adatok mégha közel azonosak is a mért adatokkal, számos tényezőt nem tudnak figyelembe venni. Ilyen folyamatok lehetnek például a hőmérséklet emelkedésének hatására bekövetkező változás a hidrátburok szerkezetében, a tenzid és a ciklodextrin molekula konformációs állapotbeli változása, stb. Ezek a folyamatok együttesen eredményezhetik a megjelenő eltérést.



23. ábra: A komplexképződés entalpia változása és a megfelelő van't Hoff-féle entalpia változás összehasonlítása *β*CD / DTAB rendszerben.



24. ábra: A komplexképződés entalpia változása és a megfelelő van't Hoff-féle entalpia változás összehasonlítása *β*CD / SDS rendszerben.

IV. 2.3. Tenzid ciklodextrin zárványkomplex képződés – A tenzid alkillánc hosszának a komplexképzésre történő hatásának vizsgálata

Homológsorok tagjait felhasználva, növekvő alkilláncchosszal rendelkező tenzidekkel végeztem komplexképződési vizsgálatokat (4. táblázat), szintén VP-ITC izoterm titrációs mikrokalorimétert alkalmazva. (Az alkalmazott vegyületek neve a Függelék 1. táblázatában találhatók.) A vizsgálatok célja ebben az esetben az volt, hogy azonos mérési hőmérsékleten (298 K) milyen hatással van az alkillánc növekvő szénatomszáma a komplexképződési folyamat jellegére, azonos fejcsoport esetén.

Hasonlóan, mint az előző fejezetben bemutatott mérések esetében, a tenzidek alkalmazott koncentrációja a cmc értékük alatt volt, hogy elkerüljem a tenzid beadagolása során fellépő demicellizációs entalpia szuperponálódó hatását a komplexképződési folyamatra.

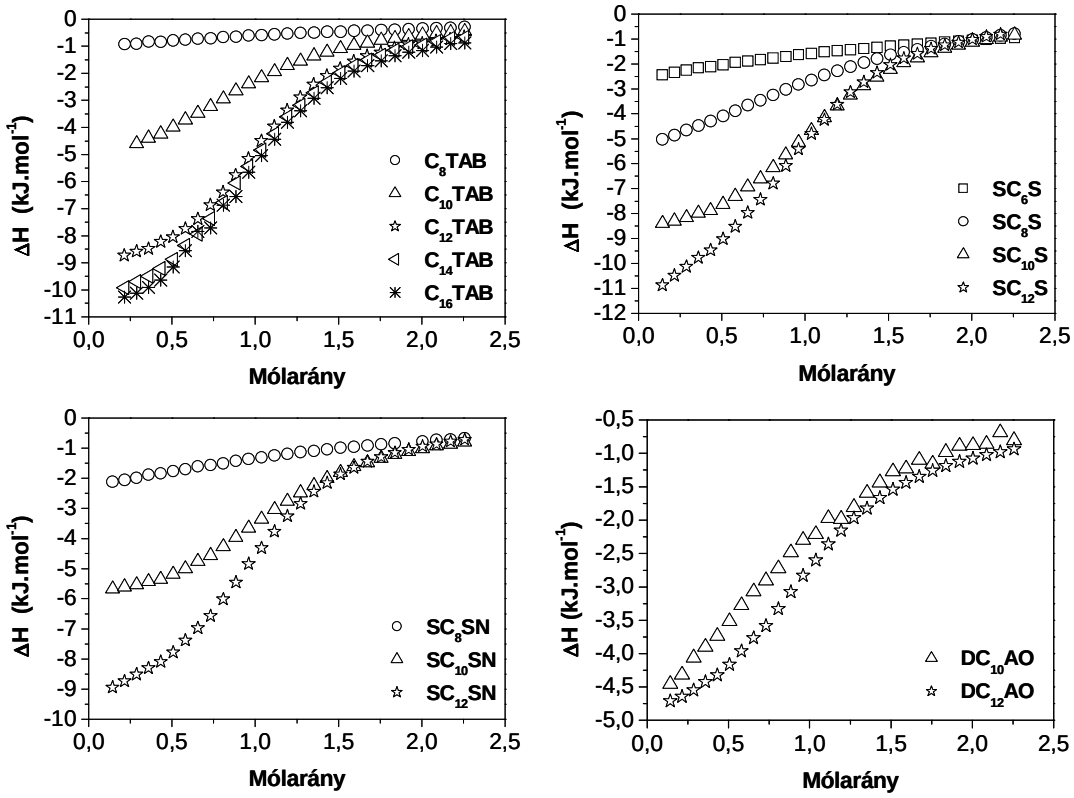
Táblázat 4.: Alkilláncchossz függő vizsgálatok, az alkalmazott homológsorok és a mérési körülmények.

Vendégmolekula	x	$c_{Vendégmolekula}$ (mM)	$c_{\beta CD}$ (mM)	cmc (mM)	Referencia
C_xTAB	6	10	1	524	[150]
	8	10	1	130	[8]
	10	10	1	67.6	[133]
	12	7	0.7	15.4	[133]
	14	2	0.2	3.79	[133]
	16	0.5	0.05	0.955	[133]
SC_xS	6	10	1	480	[151]
	8	10	1	130.2	[133]
	10	4	0.4	33.0	[133]
	12	1	0.1	8.16	[133]
SC_xSN	6	10	1	373	[133]
	8	10	1	155	[133]
	10	10	1	38.8	[133]
	12	5	0.5	9.3	[133]
DC_xAO	8	10	1	140	[152]
pH = 8	10	10	1	19.7	[153]
	12	0.12	0.012	0.76	[154]

Az 5. táblázat tartalmazza a komplexképződési reakciók során mért eredményeket, a 25. ábrán pedig az egyes homológsorok 298 K-en mért entalpogramjaiból kapott S-görbék láthatóak.

Táblázat 5.: Az alkilláncchossz hatásának vizsgálata a komplexképződés folyamatára 298 K-en (a táblázatban használt „ø” szimbólum a komplexet nem képező eseteket jelenti).

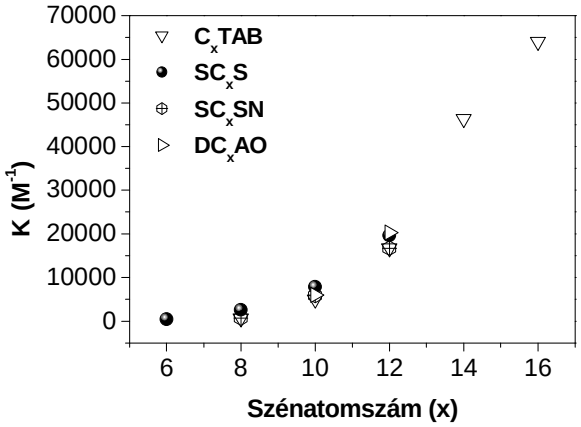
Vendégmolekula	x	N	±	K (M^{-1})	±	ΔH ($kJ.mol^{-1}$)	±	ΔG ($kJ.mol^{-1}$)	TΔS ($kJ.mol^{-1}$)
C_xTAB	6	ø	ø	ø	ø	ø	ø	ø	ø
	8	1,24	0,091	650	80,2	-2,27	0,26	-16,06	13,78
	10	0,96	0,004	4990	80,3	-6,22	0,04	-21,11	14,89
	12	1,09	0,004	16700	450	-9,82	0,05	-24,10	14,29
	14	1,02	0,002	46300	692	-11,51	0,04	-26,63	15,12
	16	1,07	0,021	64000	868	-14,75	0,45	-27,43	12,68
SC_xS	6	1,23	0,139	470	96	-5,68	0,94	-15,25	9,57
	8	1,10	0,003	2600	31	-7,05	0,03	-19,49	12,45
	10	1,14	0,006	7860	269	-9,69	0,07	-22,23	12,55
	12	0,98	0,003	19600	373	-12,47	0,06	-24,50	12,03
SC_xSN	6	ø	ø	ø	ø	ø	ø	ø	ø
	8	1,28	0,031	693	33,5	-4,66	0,19	-16,21	11,55
	10	1,22	0,010	5860	298	-6,78	0,09	-21,51	14,73
	12	1,04	0,004	16700	441	-10,25	0,06	-24,10	13,86
DC_xAO	8	ø	ø	ø	ø	ø	ø	ø	ø
	10	1,06	0,007	5970	214	-5,10	0,05	-21,55	16,45
	12	1,05	0,024	20300	169	-6,39	0,23	-24,59	18,19



25. ábra: A homológsorok *β*CD-nel 298 K-en mért entalpogramjainak integrálásából kapott S-görbék.

A komplexképződési reakciók sztöchiometriája minden esetben 1 : 1 lett (βCD / tenzid). A kritikus alkilláncchossz ionos tenzidek esetében x ≥ 6, nemionos tenzideknél x > 8. Ezek alapján az eredmények alapján feltételezhető, hogy az alkillánc hosszának csökkenésével a fejcsoport jellege enyhe befolyással bírhat a komplexképződés folyamatára. Talán a sztérikus hatás miatt, azaz a fejcsoportok eltérő méretéből adódóan, esetleg kölcsönhatások alakulhatnak ki a fejcsoport és a gyűrű peremhidroxiljai között.

A szénatomszám növekedésével a komplexképződési entalpia változása egyre exotermebbé válik. Az egyensúlyi állandót a növekvő alkilláncchosszak függvényében ábrázolva (26. ábra) azaz a kritikus alkilláncchossztól egyre távolodva közel exponenciális jellegű növekedés tapasztalható a komplexek stabilitásának változásában.



26. ábra: Kötési állandó a növekvő szénatomszám függvényében a vizsgált komplexet képező rendszerek esetében.

A △H, △G, és T△S függvények lefutása (27. ábra) ionos tenzidek esetében nagyon hasonló és nemionos tenzidek esetén is azoktól csak kismértékű eltérése tapasztalható. A komplexképződés folyamata minden esetben spontán, a reakciót kísérő szabadentalpia változás (△G) negatív. A komplexképződési reakciók mind entalpia mind entrópia szempontjából kedvezményezettek függetlenül az alkillánc hosszától.

A komplexképződési folyamatok négy lépésre bonthatóak fel.

Mielőtt a tenzidmolekula beléphetne a ciklodextrin üregébe a körülötte kialakult többlet hidrogénhíd kötés sűrűség megszűnik és az átlag hidrogénhíd kötés sűrűség megegyezik a tömbfáziséval. A hidrogénhidak megszűnése miatt ez a folyamat endoterm jelentős entrópia növekedéssel jár, mert a vízmolekulák szabadsági foka növekszik.

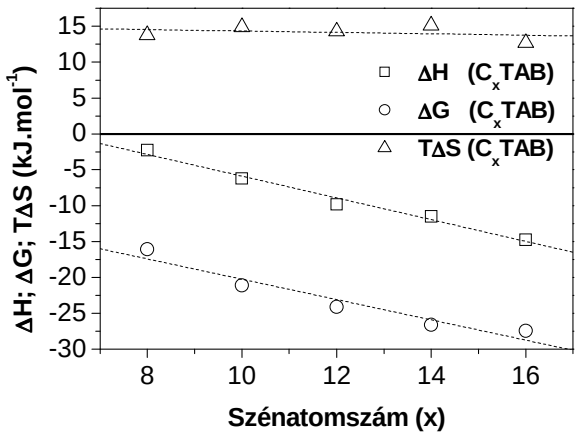
Mielőtt a tenzidmolekula beléphetne a ciklodextrin üregébe, az ott helyet foglaló „nagyenergiájú” vízmolekuláknak távozniuk kell a zárványkomplex képződésnek indulása

előtt. Ez a folyamat exoterm és entrópia csökkenést eredményez a ciklodextrin molekula hidrofób üregéből kilépő vízmolekulák tömbfázisba lépése miatt.

A harmadik részfolyamat, amikor az alkillánc belép a CD hidrofób üregébe, ami hőfelszabadulást eredményez a diszperziós kölcsönhatásnak köszönhetően. A folyamat hozzájárulása az entalpia változásához feltehetőleg kicsi.

A negyedik részfolyamat a rövid alkilláncú tenzidek esetén kölcsönhatás alakulhat ki a tenzid fejcsoportja és a ciklodextrin gyűrű peremhidroxiljai között. Mivel mindkettő hidrofil jellegű emiatt az entalpia változása negatív.

Természetesen ez a négy tényező nem választható el egymástól jól elkülöníthetően. Csak eredőjük detektálható a kalorimetriás mérés során. Pontos ismeretük csak elméleti kémiai szimulációs modellezésekből lennének megadhatók, összevetve a kísérleti adatokkal.



27. ábra: A komplexképződési entalpia, szabadentalpia és entrópia változás függvények az alkillánc szénatomszámának (x) növekedésének függvényében a βCD / C_xTAB rendszerek 298 K-en történő vizsgálata során.

Minden vizsgált rendszerben a komplexképződés folyamata exoterm, azaz az oldatokban lejátszódó jéghegy szerkezet felbomlásának endoterm jellegét túlkompenzálják a βCD ürgéből a „nagyenergiájú” vízmolekulák kilépésének exoterm jellege és az alkillánc és a βCD üregének hidrofób fala között létrejövő diszperziós kölcsönhatások.

Mialatt a reakció entalpia egyre negatívabb a növekvő alkilláncchosszal, addig az entrópia változása pozitív.

A komplexképződés folyamata sokkal szignifikánsabb függést mutat az alkillánc hosszától, mint a fejcsoport természetétől.

Ha az alkillánc hossza meghaladja a tíz szénatomszámot (x > 10) azonos alkillánccal rendelkező tenzidek esetében a fejcsoport lényegesen nem befolyásolja a komplexképződést (27. ábra).

Eredményeimet irodalmi adatokkal is összehasonlítottam, például: βCD / C_xTAB (x = 10; 12; 14) rendszerek esetében. 298 - 313 K között négy hőmérsékleten konduktometriás titrálással vizsgálták a komplexképződést [155]. A konduktometriás vizsgálat eredményeiből számolt K és $\triangle$G adatai között jó az egyezés az általam mért kalorimetriás eredmények alapján meghatározott értékekkel, azonban $\triangle$H értékében jelentős eltérés tapasztalható. Például C_{10}TAB 298 K-en történő mérési eredményei $\triangle$H = -74,85 kJ.mol^{-1} (konduktometriás) és $\triangle$H = -6,22 kJ.mol^{-1} (kalorimetriás) reakció entalpia érték.
A konduktometriás mérés azt jósolta a komplexképződés folyamatára, hogy kismértékben exoterm és entrópia veszteséggel jár a szénatomszám növekedésével, amelyek azonosak az általam mért kalorimetriás eredményekkel.
További egyet nem értés a két módszer között a komplexképződés sztöchiometriája: konduktométerrel βCD / C_{14}TAB = 1 : 2 míg kaloriméterrel ez kétségtelenül 1 : 1.
βCD / alkil trimetil ammónium kloridokkal C_{12}TACl; C_{14}TACl szintén konduktometriás titrálások eredményéből [156] K értéke két nagyságrenddel kisebb, mint C_{12}TAB és C_{14}TAB esetében K = 210 M^{-1} (C_{12}TAB), és K = 219 M^{-1} (C_{14}TAB), amelyekre K = 16.700 M^{-1} (C_{12}TAB), és K = 46.300 M^{-1} (C_{14}TAB) a kalorimetriásan mért eredményeim.
Ugyanezen tenzidek fluoreszcens mérése esetén K = 13.270 M^{-1} (C_{12}TAB), és K = 13.390 M^{-1} (C_{14}TAB) [156].
A jelentős differencia nem fakadhat az ellenion természetéből (Cl^-; Br^-), hanem a méréstechnikák eltérő teljesítőképességéből.
Mindezeket figyelembe véve a kaloriméterrel meghatározott egyensúlyi állandó sokkal megbízhatóbb, mint bármelyik más említett méréstechnika által szolgáltatott adat.
Összehasonlítottam βCD / 3-alkoxi-2-hidroxipropil-trimetil ammónium bromid C_xHpTAB (x = 8; 10; 12) hőáramlásos (heat-flow) mikrokaloriméterrel mért eredményeit [157] az általam vizsgált βCD / C_xTAB kompenzációs (power compensation) kaloriméterrel mért eredményeimmel. A termodinamikai potenciál függvényeket összehasonlítva mind a nagyságrendek, mind a trendek tekintetében megegyeznek, a K; $\triangle$H; $\triangle$G és T$\triangle$S értékek magasabbak a C_xHpTAB rendszernél. Emiatt is igazolódott, hogy a kalorimetriás eredmények sokkal megbízhatóbb termodinamikai adatokat szolgáltatnak, mint más, indirekt módszeren alapuló méréstechnikák.

IV. 2.4. Tenzid / ciklodextrin zárványkomplex képződés – Komplexképződés gemini tenziddel

A βCD komplexképzésére vonatkozó vizsgálatokat, ezután a harmadlagos kőolaj kitermelési eljárásban használni kívánt tenziddel, az ABSJ-vel (9. ábra) folytattam.

Az irodalmat tanulmányozva, kiderül számos publikáció áll rendelkezésre gemini tenzidek és ciklodextrinek közötti zárványkomplex képződés vizsgálatára vonatkozóan [158-163]. Manapság az EOR területén alkalmazott polimerek szintézisekor ciklodextrin molekulákat építenek be a polimer láncba, amely így a hozzáadott tenzidet komplexált formába alakítva a terjedő frontban tudja a határfelületi feszültség csökkentésére használni [85] (Az EOR-ban alkalmazott vegyszerek esetén mindig az ultra alacsony IFT elérése a cél [113])

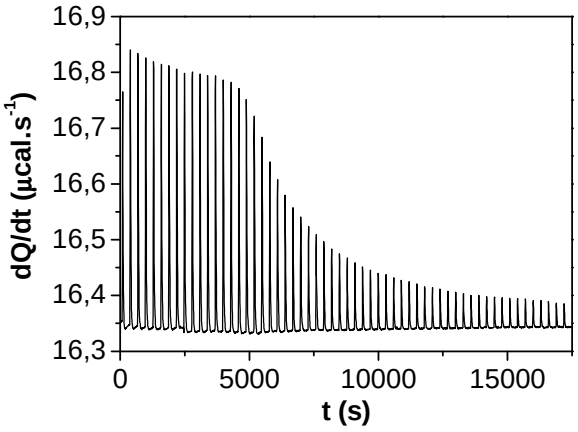
Továbbá kíváncsi voltam, hogy egy olyan módszer, amely a cmc legelfogadottabb mérési módszere – a felületi feszültség mérés – milyen eredményességgel alkalmazható komplexképzési vizsgálatokban. A tanulmányozott irodalom szerint [156-158], a módszer nem alkalmas az egyensúlyi állandó és a reakció entalpia kalorimetriás vizsgálatok során kapott adatokkal azonos nagyságrendű eredmények produkálására.

Ennek megvalósítása érdekében első lépésben összehasonlítottam a hőmérsékletfüggő micellaképződési koncentrációra vonatkozó eredményeket (ITC; SFT), majd elvégeztem a hőmérsékletfüggő komplexképződési vizsgálatokat.

A vizsgálatok a készülékek optimális működési paraméterei miatt, kalorimetriás mérésnél hagyományos titrálást (ultratiszta vizet, vagy βCD oldatot titráltam tömény tenzid oldattal), felületi feszültség (SFT – **S**ur**F**ace **T**ension) mérések esetében azonban fordított titrálást alkalmaztam (tömény tenzid oldatot titráltam ultratiszta vízzel, vagy βCD oldattal). Ez a felületi feszültség mérőt gyártó cég, a Krüss ajánlása, miszerint a titráló egység meghibásodásának lehetősége lecsökkenthető, ha tenzid oldat helyett az oldószerrel titrálunk. Továbbá költséghatékony módszert jelent, ha a csövek, amelyek az automata titráló rendszert kiszolgálják, minél ritkábban kerülnek cserére (ha pl. tömény tenzid oldattal titrálnák, minden egyes vizsgált tenzid esetén új csöveket kellene használni, és minden egyes alkalommal meg kellene bontani a rendszert a csövek cseréjének elvégzéséhez).

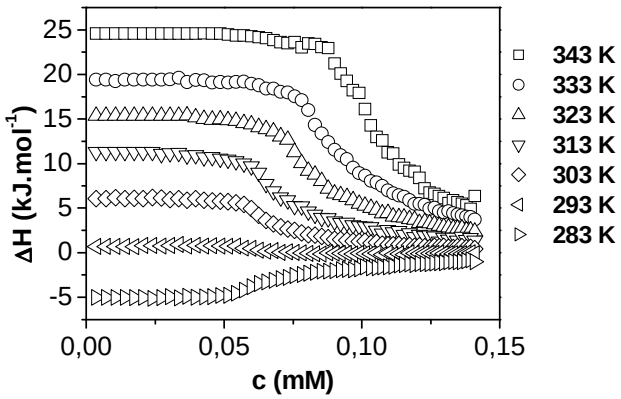
IV. 2.4.a. ABSJ kritikus micellaképződési koncentrációjának meghatározása

283 és 343 K tartományban mértem a cmc-t. ITC méréseknél 1,02 mM-os ABSJ oldattal titráltam ultratiszta vizet-t 58 lépésben 5 µL-es léptékben. A 303 K-en mért entalpogram a 28. ábrán látható.



28. ábra: ABSJ tenzid 303 K-en kalorimetriásan mért endoterm entalpogramja.

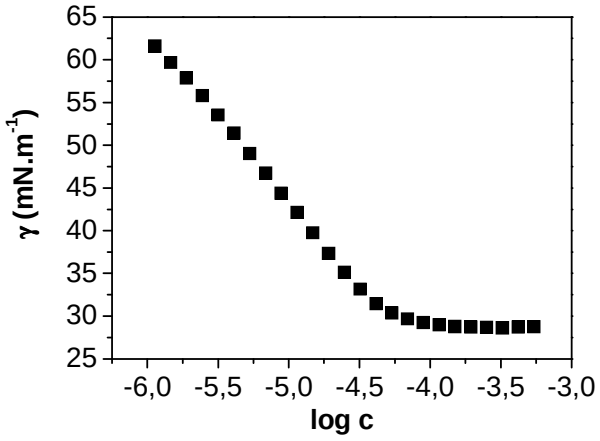
A 29. ábrán az összes mért hőmérséklet esetén kapott S-görbe látható, amelyek kiértékelése egy korábbi disszertáció témája volt, [124,164] emiatt erre, itt nem térnék ki.



29. ábra: ABSJ hőmérsékletfüggő cmc vizsgálatának kalorimetriás S-görbéi [124].

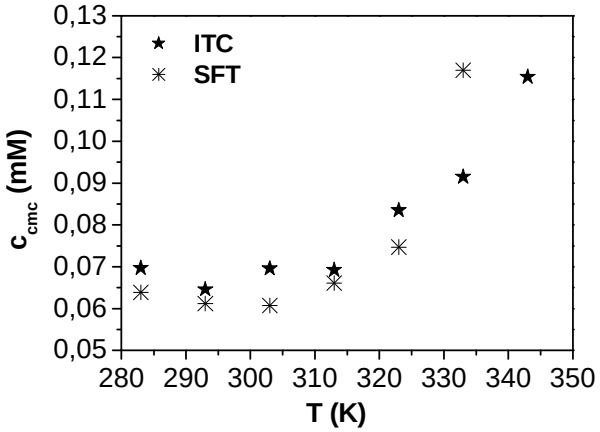
SFT mérések esetében 0,54 mM-os koncentrációjú tömény tenzid oldatból indultam ki, amelyet 25 lépéses ultratiszta vízzel történő titrálása során 0,001 mM-ig hígítottam. A 30.

ábrán a 303 K-en mért, tipikus jelleggörbe látható, melyek kezdeti és végszakaszára illesztett egyenesek metszéspontjából az ABSJ cmc-je meghatározható. A tenzidek esetében felületi feszültség méréssel történő cmc-jének meghatározása általánosan elfogadott mérési módszer [165,166].



30. ábra: ABSJ felületi feszültsége a koncentráció logaritmusának függvényében (T = 303 K).

A 6. táblázat eredményeinek grafikus bemutatása a 31. ábrán látható, amely alapján megállapítható, hogy a két méréstechnikával kapott eredmények azonos nagyságrendbe esnek és jól egyeznek egymással, különös tekintettel arra, hogy a cmc rendkívül alacsony.



31. ábra: ABSJ kritikus micellaképződési koncentrációjának hőmérsékletfüggése a kalorimetriás (ITC) és a felületi feszültség (SFT) mérések eredményéből.

Korábban említettem, hogy a gemini tenzidek cmc értékéhez képest a megfelelő monotenzid cmc értéke akár tízszer, esetenként százszor magasabb [38-42]. Ennek igazolására

kikerestem az irodalomból a dodecil benzol szulfonát, mint a megfelelő mono-tenzid cmc értékét, ami 298 K-en, 1,72 mM [133] ezzel szemben az általam tanulmányozott ABSJ bi-tenzid cmc-je: 0,065-0,070 mM.

Táblázat 6.: ABSJ kritikus micellaképződési koncentrációjának hőmérsékletfüggése a kétféle méréstechnikával meghatározva.

T (K)	$c_{cmc\ ITC}$ (mM)	$c_{cmc\ SFT}$ (mM)
283	0,070	0,064
293	0,065	0,061
303	0,070	0,061
313	0,069	0,066
323	0,083	0,075
333	0,092	0,117
343	0,115	0,141

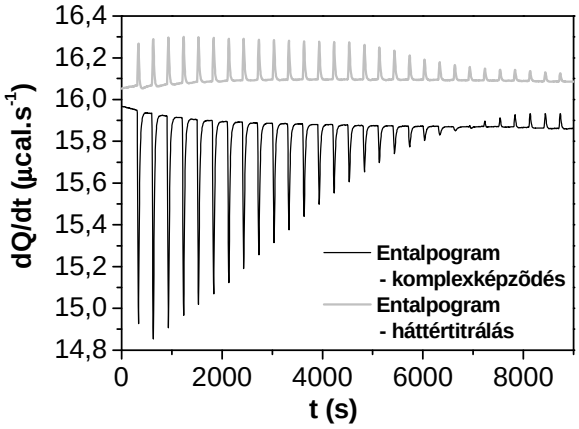
Az összehasonlított cmc eredmények a két méréstechnika esetén jó egyezést mutatnak a vizsgált 283 K – 343 K hőmérséklet tartományban.

IV. 2.4.b. Zárványkomplex képződés vizsgálata: βCD / ABSJ

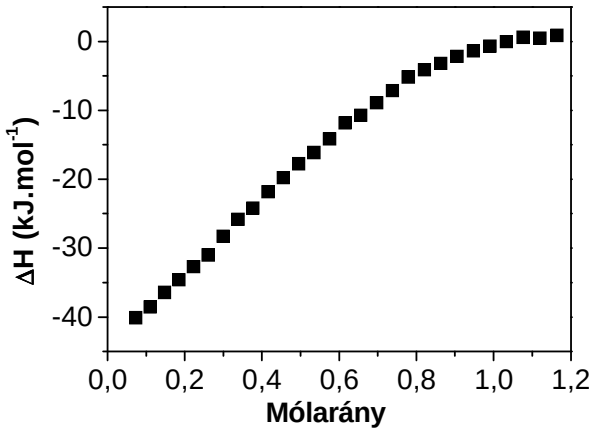
A zárványkomplexek képződésének kalorimetriás vizsgálata során próbáltam a vizsgált tenzid cmc-je alatt maradni [131,132] (hasonlóan mint az előző fejezetekben), a tenzid demicellizációs hőjének komplexképződésre történő szuperponálódásának elkerülése érdekében.

Azonban az ABSJ alacsony cmc értéke miatt méréstechnikai szempontból ezt nem lehetett megvalósítani (a cmc alatti koncentráció esetén folytatott mérésnél nem kaptam mérhető jelet) emiatt a cmc értékénél magasabb koncentrációjú ABSJ oldattal kellett dolgoznom (0,51 mM a titrátorban) ami miatt a tenzid demicellizációs és hígulási hőjével korrigálni kellett a komplexálási méréseket.

Az Origin® 7 szoftver rendelkezik egy ilyen háttérkorrekció elvégzését lehetővé tevő opcióval. Ilyen esetekben a program a zárványkomplex képződés során mért entalpogramból kivonja a háttérmérés entalpogramját (32. ábra). Az eredőként kapott entalpogram integrálását végzi el, az S-görbén (33. ábra) az illesztés eredménye, információt ad a komplexképződés sztöchiometriájáról (N) a képződött komplex egyensúlyi állandójáról (K), és a komplex képződési entalpiájáról (ΔH).



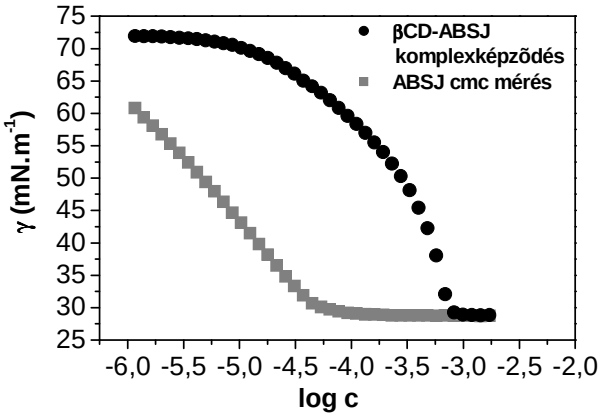
32. ábra: Zárványkomplex képződésének vizsgálata 298 K-en. ABSJ koncentrációja a titrátorban: 0,51 mM, *β*CD koncentráció a cellában: 0,11 mM.



33. ábra: A 32. ábrán bemutatott entalpogram háttérkorrekciója után a csúcsok integrálásából kapott S-görbe.

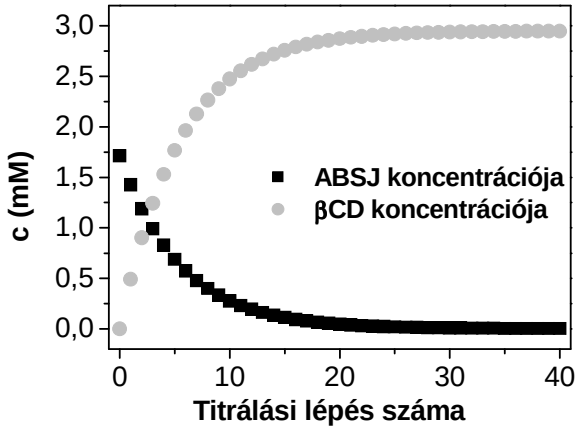
Az SFT mérések során szintén cmc feletti tenzid koncentrációkkal dolgoztam, ami viszont elengedhetetlen a módszer alkalmazásához. A 34. ábrán a 298 K-en mért SFT mérések eredménye látható. A komplexképződési vizsgálatnál 1,7 mM-os koncentrációjú ABSJ oldatot 3,4 mM koncentrációjú *β*CD oldattal titráltam. A háttérmérés esetében a tenzid oldatot (1,7 mM) ultratiszta vízzel hígítottam 40 lépésben 10 mL-enkénti adagolással.

A γ – log c görbék lefutása mindkét esetben töréspontal rendelkezik, azaz a cmc eltolódása mérhető ki. Ez arra enged következtetni, hogy a képződött komplex és a szabad tenzid / vagy a micella között kis kölcsönhatás van.



34. ábra: ABSJ / *β*CD zárványkomplex képződés vizsgálata felületi feszültség méréssel 298 K-en.

A 35. ábrán az SFT mérések esetében bekövetkező koncentrációváltozás látható. Mivel a tömény ABSJ oldatot *β*CD oldattal hígítom ennek köszönhetően a lépések előrehaladtával a tenzidkoncentráció fokozatosan lecsökken, mialatt a ciklodextriné folyamatosan emelkedik.



35. ábra: SFT mérések: ABSJ oldat titrálása *β*CD-nel 298 K-en.

A 34. ábra jobb oldala alapján egyértelmű, hogy a *β*CD-nel történő titrálással a cmc eltolódása mérhető ki [161], ezen a ponton túlhaladva a felületi feszültséget nem befolyásolja a rendszerbe került ciklodextrin és a képződött zárványkomplex sem, hiszen az ábrán a két eltérő mérés egybe fut. Az eltolódás a komplexált formába került tenzid miatt bekövetkezett látszólagos tenzidkoncentráció csökkenése miatt következik be, ami jól mutatja, hogy a komplexben megváltozik a ciklodextrin üregében helyet foglaló

vendégmolekula eredeti tulajdonsága. Hiába van a rendszerben jelen ugyanannyi tenzidmolekula, mint amikor ott ciklodextrin is van, ugyanakkora felületi feszültség csökkenést mégsem tud elérni. A képződött zárványkomplex nem mutat felületaktív hatást. Emiatt a 3. egyenletet módosítani kell annak érdekében, hogy a felületi feszültség mérésekre érvényes legyen:

$$K = \frac{[\beta CD - S]}{[S]_f [\beta CD]_f} \tag{18}$$

ahol $[\beta CD - S]$ jelenti a képződött zárványkomplex koncentrációját, $[S]_f$ a szabad, azaz a felületi feszültség méréssel meghatározható szabad tenzid koncentrációt és ennek megfelelően $[\beta CD]_f$ a szabad *β*-ciklodextrin koncentrációt jelenti.

A 18. egyenletet alapul véve kifejezhető a rendszerben jelenlevő teljes *β*CD koncentráció $[\beta CD]_0$ mint a szabad, komplexképződésben nem résztvevő ciklodextrin koncentráció $[\beta CD]_f$ és a zárványkomplexet képző ciklodextrin koncentrációjának $[\beta CD - S]$ összege:

$$[\beta CD]_0 = [\beta CD]_f + [\beta CD - S] \tag{19}$$

Ugyanez megtehető a tenzid esetében is: $[S]_0$ jelenti a teljes, azaz a rendszerben jelenlevő összes tenzid mennyiséget:

$$[S]_0 = [S]_f + [\beta CD - S] \tag{20}$$

A 20. egyenlet átrendezhető:

$$[S]_0 - [S]_f = [\beta CD - S] \tag{21}$$

A szabad tenzid koncentrációt, $[S]_f$, a zárványkomplex képződés vizsgálatánál a tenzid-víz titrálás (a cmc mérés) pre-micellás régiójának felületi feszültség (*γ*) – koncentráció logaritmusára (log c) illesztett kalibráló egyenes felhasználásával meghatározható. A rendszerben levő teljes tenzidkoncentráció, $[S]_0$, ismert.

A 19. és 20. egyenlet átrendezése és azoknak a 18. egyenletbe történő behelyettesítése után a 22. egyenletet kapom:

$$K = \frac{[S]_0 - [S]_f}{([\beta CD]_0 - [S]_0 + [S]_f)[S]_f} \tag{22}$$

amelynek további átrendezése a 23. egyenletet adja:

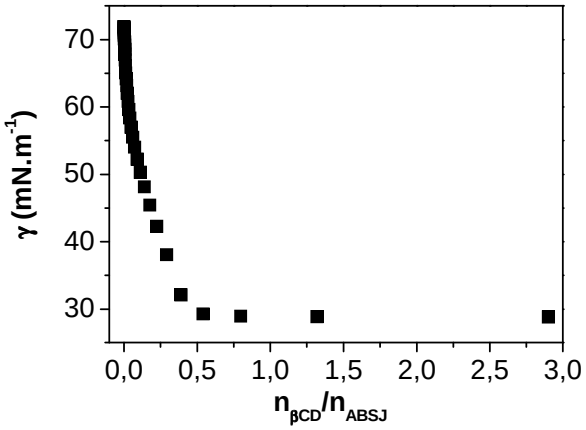
$$[S]_0 - [S]_f = -\frac{1}{K}\left(\frac{[S]_0}{[S]_f} - 1\right) + [\beta CD]_0 \qquad (23)$$

Ha ábrázolom az $([S]_0 - [S])_f$ tagot az $([S]_0 / [S]_f) - 1$ tag függvényében, egyenest kapok, amelynek meredeksége, $(-1/K)$, az egyensúlyi állandó reciprokának mínusz egyszerese, azaz a felületi feszültség méréssel történő zárványkomplex képződési vizsgálat eredményéből közvetve termodinamikai információ nyerhető.

A K egyensúlyi állandót a 16. és 17. egyenletekkel kombinálva számolható a van't Hoff-féle reakció entalpia, ennek köszönhetően pedig a 14. egyenletből a reakció szabadenergia illetve a 15. egyenletből az entrópia tag.

A két mérés (ITC és SFT) eredményei a 7. táblázatban láthatók.

A reakció sztöchiometriájának meghatározását a cmc mérések kiértékelési elve alapján tettem meg, miszerint mértem a *β*CD / tenzid titrálás során a felületi feszültséget, majd nem a koncentráció logaritmusának függvényében, hanem a titrálási lépések során változó $n_{\beta CD} / n_S$ mólarány függvényében ábrázolva az egyenes szakaszokra illesztett egyenesek metszéspontja adta a sztöchiometriai arányt.



36. ábra: Az ABSJ / *β*CD rendszer felületi feszültség mérésének eredményei 298 K-en a mólarányok függvényében ábrázolva.

Táblázat 7.: Kalorimetriás és felületi feszültség mérések eredményeképpen kapott adatok.

	T (K)	N	K (M^{-1})	ΔH ($kJ.mol^{-1}$)	ΔH_{vH} ($kJ.mol^{-1}$)	ΔG ($kJ.mol^{-1}$)	TΔS ($kJ.mol^{-1}$)
ITC							
	288	0,366	88700	-50,50	-	-27,29	-23,21
	298	0,466	192000	-43,51	-	-30,16	-13,36
	308	0,496	308000	-42,01	-	-32,38	-9,63
	318	0,525	258000	-45,19	-	-32,96	-12,23
	328	0,569	116000	-52,84	-	-31,81	-21,03
	338	0,570	43900	-74,35	-	-30,05	-44,30
SFT							
	288	0,501	151939	-	-51,42	-28,58	-22,84
	298	0,491	126296	-	-53,15	-29,12	-24,04
	308	0,493	107897	-	-54,89	-29,69	-25,20
	318	0,490	75420	-	-56,62	-29,71	-26,92
	328	0,485	65091	-	-58,36	-30,24	-28,12
	338	0,477	54741	-	-60,09	-30,67	-29,42

Megvizsgálva a zárványkomplex képződés esetében kapott értékeket (K egyensúlyi állandó, N sztöchiometria, illetve a ΔH_{vH} van't Hoff féle entalpia), jó egyezést mutatnak a kalorimetriás mérések eredményeivel.

A sztöchiometria 2 : 1 –nek adódott: 2 βCD : 1 ABSJ, azaz a gemini tenzid két alkilláncának köszönhetően két ciklodextrin molekulával képez komplexet.

Tudomásom szerint ez az első eset, amikor felületi feszültség mérésekből is teljes termodinamikai elemzés valósult meg.

A komplexképződési folyamat hajtóerőjére [137-142] részletesebben most nem térnék ki. Azok az előző fejezetekben részletezve lettek.

Vizsgálataim során igazoltam, hogy a két eltérő méréstechnikával kapott eredmény esetében jó korreláció áll fenn, szemben az előző fejezet végén idézett irodalmi példákkal. Bizonyítottam továbbá, hogy egy nem termodinamikai paramétereket szolgáltató mérőműszer esetében is kaphatóak közvetett úton (a hőmérsékletfüggés alapján) termodinamikai eredmények, amelyek a direkt termodinamikai adatok mérésére szolgáló mérőműszer eredményeinek közelében vannak.

IV. 3. Fajlagos felület meghatározása

A sztatikus adszorpciós vizsgálatoknál adszorbensként használt anyagok fajlagos felületei:

Kvarc:	$a^s = 0{,}08 \pm 0{,}01\ m^2.g^{-1}$
Berea homokkő:	$a^s = 0{,}87 \pm 0{,}01\ m^2.g^{-1}$
Algyői homokkő:	$a^s = 0{,}76 \pm 0{,}01\ m^2.g^{-1}$
Olajos Algyői homokkő:	$a^s = 2{,}18 \pm 0{,}01\ m^2.g^{-1}$

IV. 4. Röntgen diffrakciós vizsgálatok eredménye

A röntgen diffrakciós vizsgálatok célja a kereskedelmi forgalomban kapható standard vizsgálatokra alkalmazott homokkő minta, azaz a Berea homokkő és a vizsgált tárolóból származó Algyői homokkő minta azonos szitafrakciójának (100-250 μm) ásványi összetétel meghatározása volt.

<u>Berea homokkő ásványos összetétele:</u>

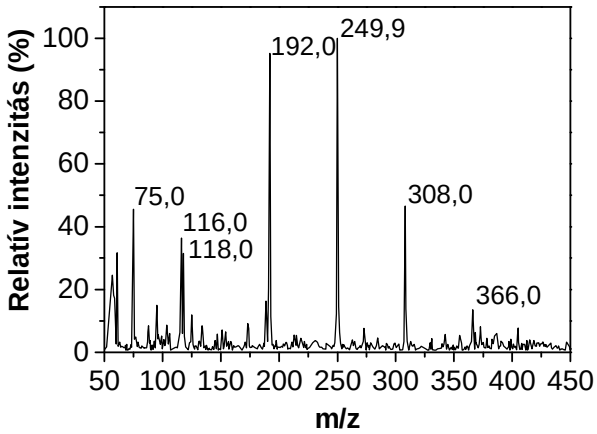
Kvarc (SiO_2) 83 %; mikroklin ($KAlSi_3O_8$) 4 %; albit ($NaAlSi_3O_8$) 4 %; ankerit ($Ca(Fe, Mg)(CO_3)_2$) 3 %; kaolinit ($Al_2[Si_2O_5(OH)_4]$) 3 %; és sziderit ($FeCO_3$) 3 %.

<u>Algyői homokkő ásványos összetétele:</u>

Kvarc (SiO_2) 61 %; albit ($NaAlSiO_3O_8$) 14 %; dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) 13 %; mikroklin ($KAlSi_3O_8$) 4 %; kalcit ($CaCO_3$) 4 %; klorit ($(Fe,Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$) 2 %; és muszkovit ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$) 2 %.

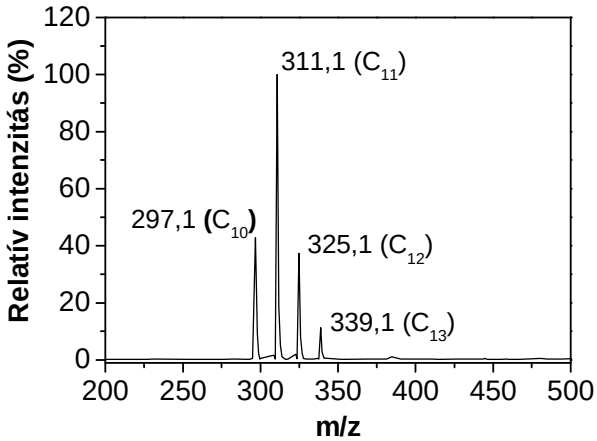
IV. 5. ABSJ – gemini tenzid adszorpciójának vizsgálata

HPLC-MS méréstechnika alkalmazásával első lépésben ABSJ pásztázó (SCAN) módban történő tömegspektrumainak felvétele történt meg. A spektrumokat pozitív (37. ábra) illetve negatív (38. ábra) polarizációnál is felvettem a detektor teljes tartományát lefedve (10-1500 m/z) [167].



37. ábra: ABSJ tenzid pozitív polarizációnál kapott SCAN spektruma (z = +1).

A negatív polarizációnál kapott SCAN spektrum eredménye ideális a további tömegspektrometriás vizsgálatokhoz. Ugyanis a vizsgált tenzid négy jelet ad, amelyek ennek köszönhetően időben párhuzamosan detektálhatóak a tömegspektrométer négycsatornás detektorának egyes csatornáin.



38. ábra: ABSJ tenzid negatív polarizációnál kapott SCAN spektruma (z = -1).

A detektálás SIM (**S**elective **I**on **M**onitoring) módban történt negatív polarizációnál. A négycsatornás detektor által regisztrált molekula fragmens ionok a következőek voltak (9. ábra szerkezeti képlete és 38. ábra tömegspektruma alapján): 297,1 – a C_{10} azaz decil benzol szulfonát; 311,1 – a C_{11} azaz undecil benzol szulfonát; 325,1 – a C_{12} azaz dodecil benzol szulfonát és 339,1 – a C_{13} azaz tridecil benzol szulfonát tenzid ionok.

Az intenzitásarányokból (38. ábra) szembetűnik, hogy a komponensek nem azonos arányban alkotják az ABSJ tenzid keveréket. Meghatározott mennyiségi arányuk a keverékben: $C_{10} : C_{11} : C_{12} : C_{13}$ = 0,289 : 0,418 : 0,218 : 0,075 [124].

A kalibráló egyenesek felvétele minden csatornán, azaz mind a négy detektálható tenzid ionra megtörtént a standard kalibráló egyenesre vonatkozó feltételek szerint. Azonban nem az intenzitást, hanem a csúcshoz tartozó integrált (csúcs alatti területeket) használtam fel a kalibrálás alapjául. Terület – koncentráció kalibráló függvények felvételének segítségével történt a felülúszók koncentrációjának meghatározására.

Az egyensúlyi koncentráció (c) és a kiindulási koncentráció (c°) ismeretében, továbbá a bemért adszorbens tömegének (m) és a tenzid oldat térfogatának (V°) ismerete lehetővé teszi a fajlagosan adszorbeált anyagmennyiség (n^s) meghatározását a 24. egyenlet felhasználásával:

$$n^s = \frac{V^o}{m}(c^o - c) \tag{24}$$

Az ABSJ polidiszperz jellegéből fakadóan szükséges az egyes alkotó komponensek koncentrációjának figyelembe vétele. Mint ahogy a 25. egyenlet bemutatja, a kiindulási tenzid koncentráció (c°) megadható a keveréket alkotó négy komponens koncentrációinak $\left(c_i^o\right)$ összegeként. Az egyenletben (f_i) jelenti azt a faktort, amely megmutatja, hogy a teljes tenzid keverék milyen arányban tartalmazza az adott komponenst (27. egyenlet).

Ezeket a szempontokat figyelembe véve az egyensúlyi oldatok koncentrációja is megadható (26. egyenlet).

$$c^o = \sum_i c_i^o \quad \text{és} \quad c_i^o = f_i c^o \tag{25}$$

$$c = \sum_i c_i \quad \text{és} \quad c_i = f_i c \tag{26}$$

$$0 \le f_i \le 1 \quad \text{és} \quad \sum_i f_i = 1 \tag{27}$$

Ezt a gondolatmenetet követve kiderül, hogy minden komponens esetén lehetőség nyílik azok egyedi izotermáinak felvételére és fajlagosan adszorbeált anyagmennyiségeinek meghatározására (28. egyenlet). Összegük (29. egyenlet) adja a keverék teljes vagy összeg adszorpciós izotermáját.

$$n_i^s = \frac{V^o}{m}(c_i^o - c_i) \tag{28}$$

$$n^s = \sum_i n_i^s \quad \text{és} \quad n_i^s = f_i n^s \tag{29}$$

Az egyedi izotermák $\left(n_i^s\right)$ az összeg izotermához a keverékben található arányuknak megfelelő mértékben járulnak hozzá, és befolyásolja az egyes komponensek adszorpciós affinitása.

Felmerül a kérdés, milyen arányú lenne a komponensek egyedi adszorpciós izotermáinak egymáshoz való viszonya, ha a négy komponens azonos mértékben, azaz 25-25 %-ban alkotná a keveréket. Ennek kiderítésére a 30. egyenlet felhasználásával normáltam $\left(\left\langle n_i^s \right\rangle\right)$ az egyedi izotermákat.

$$\left\langle n_i^s \right\rangle = \frac{n_i^s}{f_i} \times \frac{1}{i_{max}} \quad \text{és} \quad \sum_i \frac{1}{i_{max}} = 1 \tag{30}$$

Az egyedi komponensek normált fajlagosan adszorbeált anyagmennyisége $\left\langle n_i^s \right\rangle$, ahol i=1,2,3,4, azaz a négy eltérő komponensnek megfelelően i_{max}=4.

Így információ kapható arról, hogy az egyes komponensek koadszorpciója következtében milyen százalékban (F_i(%)) adható meg a komponensek adszorpciója e hipotetikus összetételnél. F_i(%) dimenziómentes mennyiség, amely azt jelzi, hogy az egyes komponensek adszorpciós affinitása milyen mértékű:

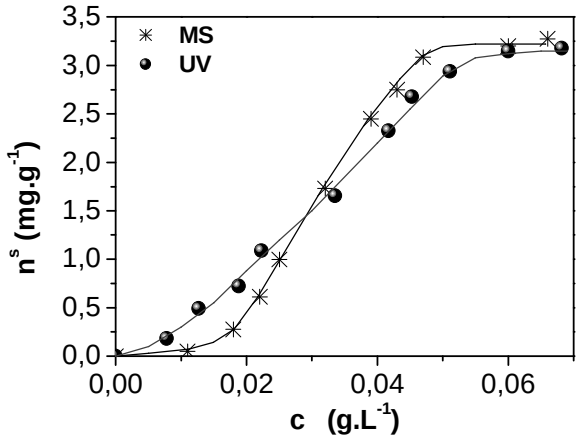
$$F_i(\%) = \frac{\left\langle n_i^s \right\rangle}{\sum_i \left\langle n_i^s \right\rangle} \times 100 \quad \text{és} \quad \sum_i F_i(\%) = 100 \tag{31}$$

IV. 5.1. ABSJ adszorpciója – Berea homokkövön

A Berea homokkő olajipari kiszorítási vizsgálatoknál standard vizsgálati adszorbens. Felhasználása elterjedt [125,126]. A sztatikus adszorpció következtében történő fajlagosan adszorbeált anyagmennyiség meghatározását emiatt ennek az adszorbensnek a felhasználásával kezdtem [167].

Párhuzamosan ugyanazt a mintát HPLC-MS (MS) és UV fotometriás (UV) detektálással is mértem, a kapott izotermák a 39. ábrán láthatóak.

A vizsgálat ultratiszta vízből történt, célja az egyedi összeállítású HPLC-MS mérőrendszer alkalmazhatóságának bizonyítására irányult.



39. ábra: ABSJ tenzidadszorpciós izotermái Berea homokkövön, 298 K-en.

Korábbi fejezetben az ABSJ cmc meghatározásának eredménye 0,06 - 0,08 mM, azaz 0,05 – 0,07 g.L^{-1}-es koncentrációban éri el a kritikus micellaképződési szakaszt. Az irodalmi áttekintés pontosan megmutatta, miszerint tenzidek adszorpciójakor a cmc felett már nem történik számottevő adszorpció.

Ez pontosan megfigyelhető a 39. ábrán, ahol 0,05 g.L^{-1} koncentráció felett az adszorpciós izoterma elérte telítési szakaszát, azaz kialakult a maximális felületi borítottság. Az izotermák alakja S-alakú, ami a hidrofil felületre történő nemionos tenzidadszorpcióra jellemző [153].

Megfigyelhető továbbá, hogy a két méréstechnikával kapott izoterma azonos plató értéket, azaz azonos fajlagosan adszorbeált anyagmennyiséget jelent. Ezek számszerűen n^s(MS) = 3,27 mg.g^{-1} és n^s(UV) = 3,16 mg.g^{-1}. Ez az egyezés igazolja, hogy sztatikus adszorpció

mérhető az összeállított HPLC-MS méréstechnikával. Az eredmények azonosak, azonban az MS módszer további előnye a 40. ábrán válik láthatóvá, ahol az alkotók egyedi izotermáinak a tenzid keverék összeg izotermájához való hozzájárulása is kiderül. Ez a lehetőség az UV méréstechnika alkalmazásakor lehetetlen, hiszen annak detektora nem tud különbséget tenni a benzol gyűrűt tartalmazó komponensek között, csak azok összegét képes meghatározni.

40. ábrát négy ábra alkotja. A felső két izoterma a komponensek fajlagosan adszorbeált anyagmennyiségeit a keverék egyensúlyi koncentrációjának függvényében ábrázolja (bal oldal) mellette a fajlagosan adszorbeált anyagmennyiségek a komponensek saját egyensúlyi koncentrációinak függvényében ábrázolja (jobb oldal).

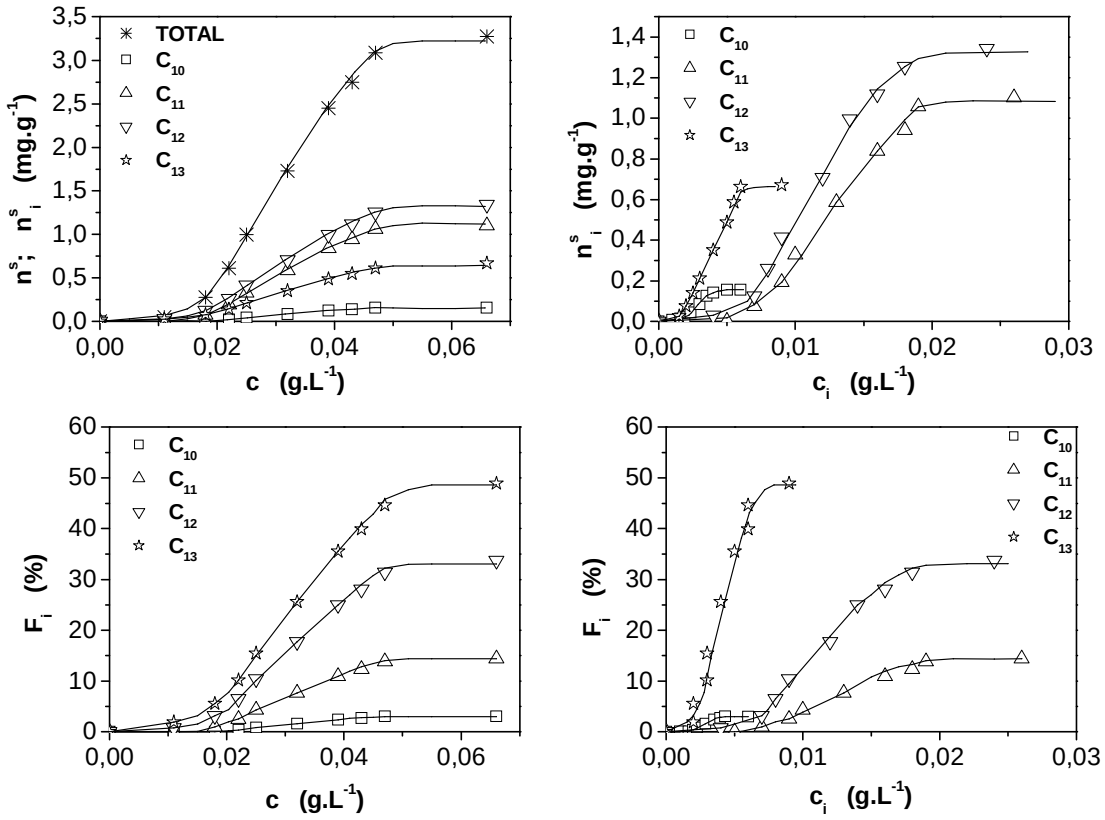
Ez a két ábra azt sugallja, hogy a komponensek adszorpciós kapacitás értékei függenek a keveréket alkotó százalékos arányuktól.

A C_{12} komponens adja az összeg izotermához való hozzájárulás 40,5 %-át (dodecil benzol szulfonát által produkált fajlagosan adszorbeált anyagmennyiség osztva a teljes adszorbeált anyagmennyiséggel, és mindez szorozva százzal), a legnagyobbat. Ez a második leghosszabb alkillánccal rendelkező komponens a keverékben. Ami alapján azt jósolhatnánk, hogy a második legnagyobb adszorbeált anyagmennyiséggel járul hozzá az összeg izotermához. Az, hogy ez mégsem történik meg, annak az az oka, hogy a keveréket 21,8 %-ban alkotja.

A C_{11} komponens az összeg izotermához 34,4 %-ban járul hozzá, a keverékben ennek a komponensek a mennyisége a legnagyobb, 41,8 %.

A C_{13} komponens csak 20,5 %-ban járul hozzá az összeg izotermához, holott ez a leghosszabb alkillánccal rendelkező homológ a keverékben, emiatt ennek a komponensnek a legnagyobb az adszorpciós affinitása (a Traube-szabály szerint). Azonban a keveréket csak 7,5 %-ban alkotja.

A C_{10} komponens csak 4,6 %-ban járul hozzá az összeg izotermához annak ellenére, hogy a keverék 28,9 %-ban tartalmazza, azonban ez a legkisebb adszorpciós affinitással rendelkező komponens.



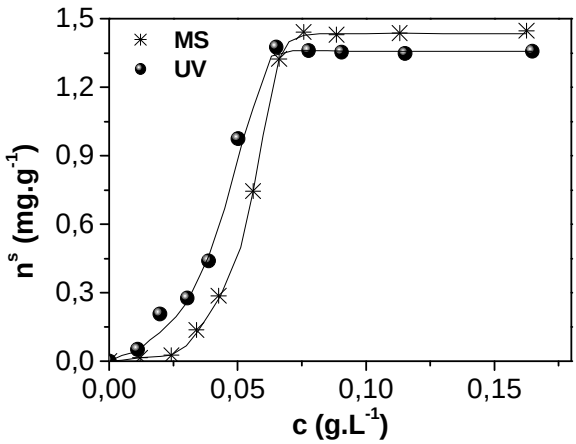
40 ábra: ABSJ tenzid komponenseinek Berea homokkőre történő egyedi (felső két ábra) adszorpciós izotermái és normált (alsó két ábra) adszorpciós izotermái 298 K-en.

Az alsó két hipotetikus izoterma a komponensek adszorpciós affinitását fejezik ki a keverék egyensúlyi koncentrációjának függvényében (40. ábra: bal oldalt alul) és az adszorpciós affinitást a komponensek saját egyensúlyi koncentrációjának függvényében (40. ábra: jobb oldalt alul). Információt ad milyen mértékű lenne az adszorpció, ha a komponensek azonos arányban alkotnák a keveréket. Ezen ábrák alapján az is kiderül, hogy a Traube-szabály teljesül, hiszen az adszorpciós affinitás a leghosszabb alkillánccal rendelkező bisz-alkil benzol szulfonáttól csökken a legkisebb felé, az affinitási sorrend: $C_{13} > C_{12} > C_{11} > C_{10}$.

IV. 5.2. ABSJ adszorpciója – Kvarcon

Tiszta kvarc őrleményt is felhasználtam adszorbensként. Az összehasonlító vizsgálat célja volt, hogy milyen befolyással van az adszorpció folyamatára az adszorbens összetételében a kvarc tartalom csökkenése, ezzel párhuzamosan az egyéb ásványok százalékos tartalmának növekedése.

Elvégeztem ABSJ tenzid keverék ultratiszta vizes közegből kvarc adszorbensre történő sztatikus adszorpciójának mérését mindkét (UV és MS) mérési módszerrel. A kapott izotermák a 41. ábrán láthatóak.



41. ábra: ABSJ tenzidadszorpciós izotermái kvarcon, 298 K-en.

A mérések eredményeképp: n^s(MS) = 1,43 mg.g^{-1} és n^s(UV) = 1,35 mg.g^{-1} fajlagosan adszorbeált anyagmennyiségeket kaptam. Tömegspektrometriás méréseknél szintén elvégeztem az izoterma komponensekre történő felosztását. Ezek az izotermák a Függelék 1. ábráján láthatóak, eredménye hasonló, mint a Berea homokkő esetén mért adszorpciónál.

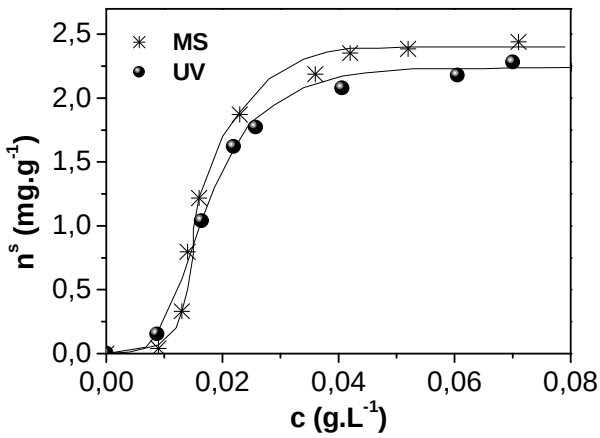
IV. 5.3. ABSJ adszorpciója – Algyői homokkövön

A MOL Nyrt. Kutatás Fejlesztési projektjében elérendő célként szerepelt az Algyői homokkövön történő ABSJ gemini tenzid adszorpciójának mennyiségi meghatározása HPLC-MS készülékkel.

A vizsgálat mennyiségi eredményét egy jövendőbeli mezőkísérlet tervezési szakaszában egy számítógépes szimulációs program megadandó paraméterként kérte. A tervezés folytathatóságában kulcsszerepet kapott a tárolókőzeten történő adszorpció mértékének mennyiségi ismerete.

Emiatt Algyői homokkövön ABSJ sztatikus adszorpciójának mérését ultratiszta vizes-, szintetikus rétegvizes- és Algyői rétegvizes közegben is elvégeztem, minél pontosabban közelítve a rétegben uralkodó oldatviszonyokat.

A 42. ábrán az ultratiszta vizes közegből történő vizsgálatok eredménye látható. A fajlagosan adszorbeált anyagmennyiségek értékei: n^s(MS) = 2,44 mg.g^{-1} és n^s(UV) = 2,23 mg.g^{-1}. A tömegspektrometriás vizsgálatok eredményeképpen kapott, a komponensek egyedi adszorpciós izotermái a Függelék 2. ábráján láthatók.



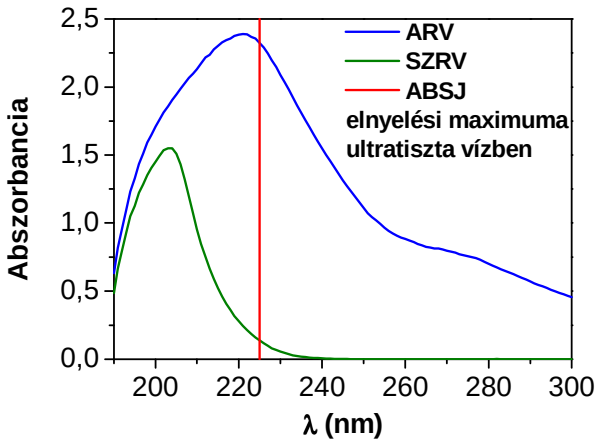
42. ábra: ABSJ tenzidkeverék ultratiszta vízből Algyői homokkőre történő eltérő méréstechnikákkal kapott adszorpciós izotermái 298 K-en.

Az ultratiszta vizes közegből történő adszorpciós vizsgálatokat a szintetikus rétegvízből és Algyői rétegvízből történő adszorpciós vizsgálatok követték volna. Azonban eltérően az eddigi vizsgálatok során tapasztaltaktól a fotometriás vizsgálatok eredményeképpen kapott adatok értelmezhetetlenek voltak. Ennek magyarázata a 43. ábrán látható.

Az UV fotometriás vizsgálatoknál az ABSJ-re jellemző abszorpciós maximumnál, a 225 nm-en leolvasott abszorbancia értékekből számoltam vissza az egyensúlyi tenzid koncentráció értékeket. Azonban, mind a szintetikus rétegvíz és mind az Algyői rétegvíz tartalmaz olyan oldott komponenseket, amelyek elnyelése ennek a hullámhossznak a környékén vannak, emiatt a fotometriás méréssel kapott eredmények hihetősége megkérdőjeleződik.

A tömegspektrometriás mérést azonban az oldat ionkoncentrációjának megváltozása nem befolyásolta. Hiszen a detektor csatornái a kívánt komponensek kimutatására voltak beállítva. Ezen kívül a mintában jelenlevő minden összetevő - idetartoznak az oldott szennyező anyagok is, a kvadrupol analizátor falába becsapódva el sem juthattak a detektorig.

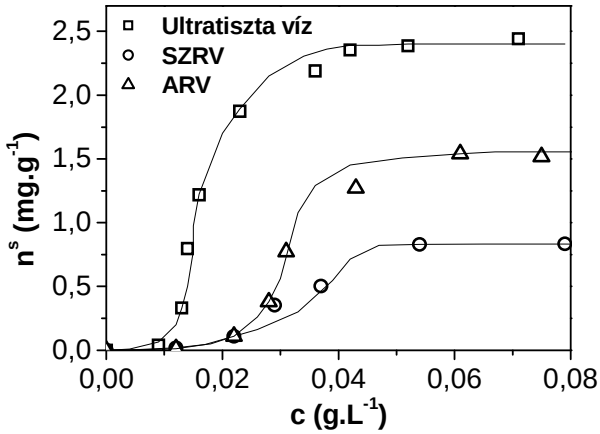
Amellett hogy a tömegspektrometriás detektálás során lehetővé válik egyedi komponensek egymás melletti adszorpciójának tanulmányozása, olyan rendszerek is mérhetővé válnak, amelyek fotometriás úton már nem mérhetőek, vagy hibás eredményeket szolgáltatnak.



43. ábra: ABSJ tenzid elnyelési maximuma ultratiszta vízben és a szintetikus rétegvíz illetve az Algyői rétegvíz abszorbancia spektrumai.

Szintetikus és Algyői rétegvizes közegekből emiatt ABSJ tenzidkeverék fotometriás úton történő analízise nem történhetett meg. Emiatt a vizsgálatot csak MS méréstechnikával valósíthattam meg. A kapott izotermák a 44. ábrán és a Függelék 3-4 ábráin láthatóak.

Az a trend teljesül miszerint az ionkoncentráció növekedésével az ionos tenzidek szilárd felületre történő adszorpciójának mennyisége csökken. A szintetikus rétegvíz (SZRV) egy sóoldat, a fajlagosan adszorbeált anyagmennyiség: n^s = 0,83 $mg.g^{-1}$. Az Algyői rétegvíz (ARV) ennél kisebb sóhatást mutat, amit igazol a magasabb fajlagosan adszorbeált anyagmennyiség értéke: n^s = 1,53 $mg.g^{-1}$.



44. ábra: ABSJ tenzid eltérő közegekből Algyői homokkőre történő adszorpciós izotermái, 298 K-en.

IV. 5.4. ABSJ adszorpciója - Összehasonlító vizsgálatok

Az ultratiszta vizes közegből történő ABSJ tenzidkeverék 298 K-en történő adszorpciója eltérő felületű adszorbensekre a 45. és 46. ábrákon látható.

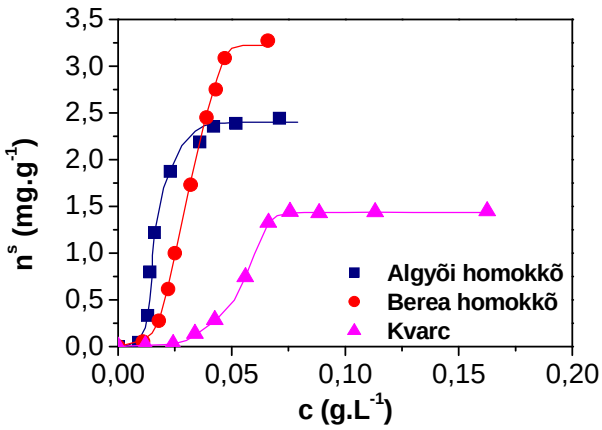
A fajlagosan adszorbeált anyagmennyiségeket kifejező mértékegységek eltérhetnek, attól függően mit akarunk szembetűnőbben kidomborítani. A 45. ábrán a fajlagosan adszorbeált anyagmennyiség az 1 g adszorbens felületén megkötődött anyagmennyiséget tömegegységben fejezi ki.

Abban az esetben azonban, ha nem azonos adszorbensekről és nem azonos típusú tenzidek adszorpciójáról beszélünk, a legtöbb irodalmi összehasonlító vizsgálat az adszorbens 1 m^2-nyi felületére történő fajlagosan adszorbeált anyagmennyiséget μmol-ban adja meg. Ezt kiegészítik még azzal is, hogy az egyensúlyi koncentráció helyett a független változó egy tört (az egyensúlyi koncentráció osztva a tenzid micellaképződési koncentrációjával) szerepel, megszüntetve ezzel a tenzidek eltérő micellaképződési koncentrációjából eredő különbséget. Így hozhatók a különböző tenzidek egymásnak megfelelő állapotba. Ezt az összehasonlítást reprezentálja a 46. ábra.

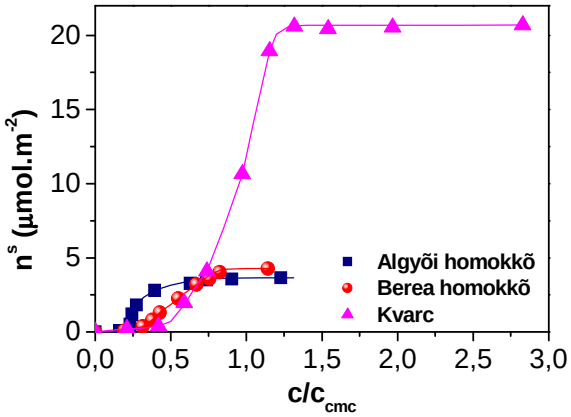
A két ábrát illetően közös a hirtelen emelkedő szakaszok meredekségének sorrendje, ez mindkét esetben a következő: $m_{\text{Algyői homokkő}} > m_{\text{Berea homokkő}} > m_{\text{Kvarc}}$. Ez az eltérő adszorbensek eltérő filitásából ered. Minél nagyobb a felszálló ág meredeksége, annál nagyobb az adszorbens hidrofilitása. Ez a megfigyelés összefüggést mutat az adszorbensek ásványi anyag összetételével, abban az esetben, ha a mindhárom adszorbensben jelen levő

kvarc mennyiségét veszem figyelembe. A tiszta kvarc 100 %-ban, a Berea homokkő 83 %-ban, az Algyői homokkő 61 %-ban tartalmazza. (Az ásványi összetétel XRD analízisének eredményét ld. a IV.4. Fejezetben)

Ha az adszorbens egységnyi tömegére vonatkozó izotermákat analizálom, akkor a fajlagosan adszorbeált anyagmennyiségek sorrendje: $n^s_{\text{Berea homokkő}} > n^s_{\text{Algyői homokkő}} > n^s_{\text{Kvarc}}$. A sorrend az adszorbensek fajlagos felületével mutat korrelációt: $a^s_{\text{Berea homokkő}} > a^s_{\text{Algyői homokkő}} > a^s_{\text{Kvarc}}$. (Az adszorbensek fajlagos felületét ld. a IV.3. Fejezetben). Azonban az adszorbens egységnyi felületre történő izotermáit analizálva ez a sorrend: $n^s_{\text{Kvarc}} > n^s_{\text{Berea homokkő}} > n^s_{\text{Algyői homokkő}}$, azaz összefüggés található az adszorbens kvarc tartalma és az egységnyi adszorbensre történő fajlagosan adszorbeált anyagmennyiségek között.



45. ábra: ABSJ adszorpciós izotermái eltérő adszorbenseken – az adszorbens egységnyi tömegére vonatkoztatva. T = 298 K.



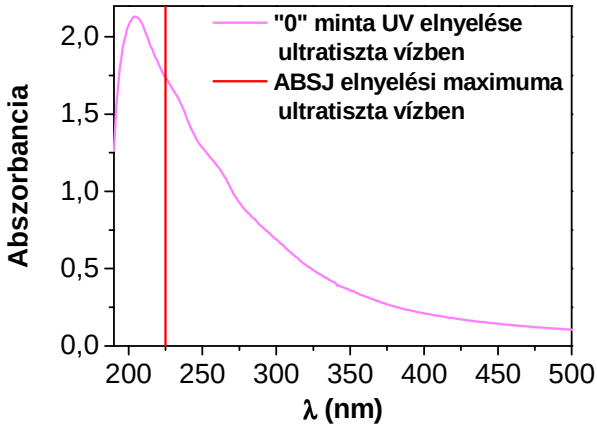
46. ábra: ABSJ adszorpciós izotermái eltérő adszorbenseken – az adszorbens egységnyi felületére vonatkoztatva. T = 298 K.

IV.5.5. Adszorpciós vizsgálatok – Olajos Algyői homokkövön

A sztatikus adszorpciós vizsgálatok elsősorban ipari szempontból, kutatási szempontból csak másodlagos fontosságúak voltak. Azonban ez az újonnan fejlesztett méréstechnika olyan új lehetőségeket adott, amelyből a következő bemutatott vizsgálat eredménye az eddigieken túl csak ízelítő.

A továbbiakban az eddig adszorbensként használt Algyői homokkő helyett az olajos Algyői homokkövet használtam. Ez a homokkő csak abban tér el az eddig használttól, hogy az egykori helyén a tárolókőzet aktív részét képezte, azaz ténylegesen kapcsolatba került nyersolajjal, és jelenleg is tartalmazza azt.

ABSJ sztatikus adszorpciójának mérését ultratiszta vízből olajos Algyői homokkő adszorbensre spektrofotometriás és tömegspektrometriás detektálással végeztem. Az alábbi ábrán (47. ábra) a fotometriás mérés miatt elkészített „0” minta, azaz a csak oldószert és adszorbenst tartalmazó minta egyensúlyi felülúszójának fotometriás analízisével kapott eredménye látható.



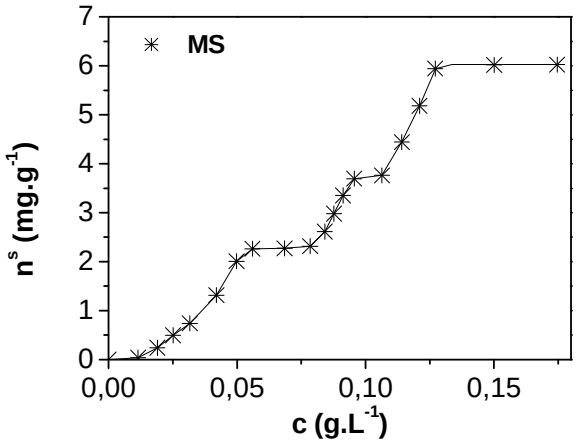
47. ábra: ABSJ ultratiszta vízből olajos Algyői homokkőre történő adszorpciója során a „0” minta (ultratiszta víz) egyensúlyi oldatának abszorpciós spektruma.

Amiatt, hogy az egyensúlyi folyamat alatt olyan komponensek oldódtak le az adszorbensről, amelyek lehetetlenné teszik a fotometriás mérés eredményének értelmezését, a sorozat tagjainak mérése szintén csak a tömegspektrometriás detektálás által váltak elérhetővé. A leoldódott komponensek nagy mennyiségben kerültek be a közegbe, amit az abszorbancia magas értéke jelöl. Mivel ezek a beoldódott komponensek az olajmentes Algyői homokkövön történő méréseknél nem jelentkeztek, csak az egykor a

tárolóban történő kőolaj felületre történő adszorbeálódásának és az elvégzett vizsgálat következtében történő deszorbeálódásának eredményeképp keletkezhetett.

A tömegspektrometriás mérés eredményeként kapott izoterma a 48. ábrán látható. Eltérően az eddigi vizsgálatok során tapasztalt izotermákkal ez az izoterma három plató értékkel rendelkezik, azaz lépcsős jelleget mutat. Azonban a bevezető részből kiderül, hogy egy adott tenzid a cmc felett már nem adszorbeálódik számottevően. Ezzel szemben jelen esetben csak az eső plató értéket éri el ennél a koncentrációnál.

Mi ad magyarázatot a jelenségre? Hibás lenne az adszorpciós mérés?



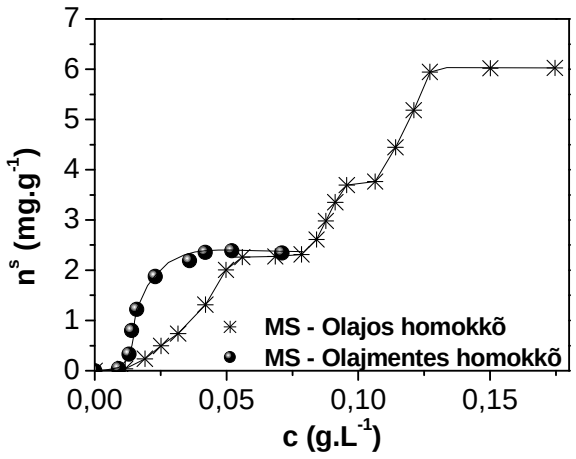
48. ábra: ABSJ adszorpciós izotermája olajos Algyői homokkőre.

A válasz: nem. Mivel az adszorbens felületén szerves komponensek (kőolaj maradványok) voltak jelen, ennek a maradékolajnak az adszorbens felületéről történt lemosása miatt az egyensúlyi elegyből hiányzó tenzidmennyiség a lemosott maradékolaj emulgeálására (oldatban tartására) és a maradékolajba történő átoldódása miatt (a tenzid amfipatikus jellege miatt) következett be. Ez a két további egyensúlyi folyamat okozza a második és a harmadik adszorpciós plató kialakulását. Hiányzó tenzid mennyiségről beszélek, hiszen csak az egyensúlyi oldatok koncentrációját vagyok képes mérni és a 24. egyenlet felhasználása során egy különbséget határozok meg a tenzid mennyiségére vonatkozóan.

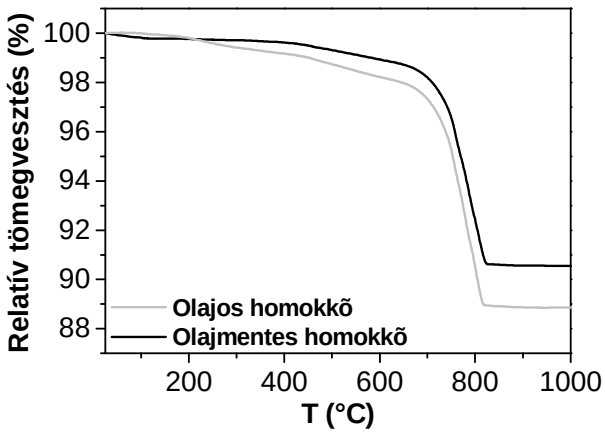
A 49. ábrán az olajmentes és a felületén olaj maradványokat tartalmazó adszorbensek esetén a tömegspektrométerrel mért izotermák láthatóak egy ábrán.

Az ábra meggyőző, hiszen függetlenül az adszorbens típusától az első plató értéke megegyezik. Látható, hogy az olajmentes és az olajos homokköveken mért adszorpciós izotermák meredeksége eltérő, ami a homokkövek eltérő hidrofilitásából ered. Az olajmentes Algyői homokkő jóval hidrofilebb természetű, mint az olajos Algyői homokkő,

amelynek az izoterma kezdeti felszálló ágának meredeksége sokkal alacsonyabb, mintegy igazolva a homokkő szemcsék felületén jelenlévő maradékolaj jelenlétét.



49. ábra: ABSJ tenzid adszorpciós izotermái a két eltérő Algyői homokkőre (T = 298 K).



50. ábra: Olajos és olajmentes Algyői homokkövek termogravimetriás mérése.

A két azonos ásványi anyag összetételű Algyői homokkövet termogravimetriás analízisnek vetettem alá 25-1000 °C tartományban 5 °C.min^{-1} sebességgel történő felfűtéssel, a mért különbséget vizsgáltam. Mindkét homokkő tartalmaz karbonátos ásványokat, amelyek a felfűtés során széndioxid taralmukat elvesztették. Azonban így is mérhető volt a különbség miszerint az olajos Algyői homokkő 1,69 %-kal nagyobb tömegvesztést mutatott, mint az olajmentes Algyői homokkő, ami a felületén adszorbeált maradékolaj felfűtéssel történő leégetéséből ered. Ily módon igazolódott az olajos Algyői homokkő többletanyag tartalma, amit a többletolaj által okozott tenzidveszteség is igazolt. Ezzel megmagyarázható a 49.

ábrán megjelenő 2. és 3. plató. Az olajat is tartalmazó homokkő tömegének 1,69 %-át a felületén levő maradékolaj adja.

Ily módon lehetővé válik a tárolókőzet felületén lejátszódó folyamatok megértése, miszerint nemcsak a felületen történő adszorpció, hanem a felületről lemosott kőolaj emulgeálására és abba történő átoldódásából eredő tenzid veszteséggel is számolni kell egy jövőbeli mezőkísérlet tervezésekor.

V. Összefoglalás

Munkám első felében négy klasszikus tenzid homológsor tagjait használtam fel *β*-ciklodextrinnel (*β*CD) történő zárványkomplexek szisztematikus tanulmányozására. A homológsorokat a következő tenzid családok alkották: nátrium alkil szulfát (SC_xS; x = 6; 8; 10; 12), nátrium alkil szulfonát (SC_xSN; x = 6; 8; 10; 12), alkil trimetil ammónium bromid (C_xTAB; x = 6; 8; 10; 12; 14; 16) és dimetil alkil amin oxid (DC_xAO; x = 8; 10; 12).

Ezután a polidiszperz ABSJ (bisz-alkil benzol szulfonát Jeffamin só) gemini tenzid felhasználásával végeztem vizsgálatokat. Meghatároztam a tenzidkeverék cmc értékét, illetve annak hőmérsékletfüggését felületi feszültség és kalorimetriás mérésekkel, továbbá megvizsgáltam mindkét módszerrel a *β*CD-nel történő hőmérsékletfüggő zárványkomplex képződését.

További feladatom volt HPLC-MS méréstechnika alkalmazásával sztatikus adszorpció mennyiségi meghatározása a MOL Nyrt. részére. Ennek elvégzéséhez a mérőműszert alkalmassá kellett tenni a feladat elvégzésére, alkalmazhatóságát összehasonlító vizsgálatokban kellett bizonyítanom. Az ABSJ tenzidkeveréket felhasználtam különböző közegekből történő adszorpció mennyiségi meghatározására eltérő adszorbenseken. Az összehasonlító vizsgálatokat UV spektrofotometriás mérésekkel végeztem.

<u>A doktori munka legfontosabb eredményei a következő pontokban foglalhatók össze:</u>

1. Azonos (C_{12}) alkilláncchosszúsággal rendelkező, de eltérő ionos illetve nemionos karakterű fejcsoporttal rendelkező tenzidek *β*CD-nel történő hőmérsékletfüggő (288 - 348 K) zárványkomplex képződésének vizsgálata során sikerült bizonyítani, miszerint ennél az alkillánc-hosszúságnál a tenzid fejcsoportja nincs számottevő hatással a komplexképződési folyamatra. A vizsgált tenzidek esetén minden hőmérsékleten *β*CD : tenzid = 1 : 1 sztöchiometriával rendelkező komplexeket állítottam elő. A képződött komplexek egyensúlyi állandója (K) a hőmérséklet növekedésével lineáris csökkenést mutatott.

Bizonyításra került, hogy a tenzid amfipatikus jellegéből adódó hidrofób effektus a komplexképződésre ható hajtóerők között meghatározó szerepet tölt be. További hajtóerő még a ciklodextrin molekula üregében helyet foglaló nagyenergiájú vízmolekulák üregből történő távozása, amely így lehetővé teszi, hogy a tenzidmolekula annak helyére van der

Waals kötésekkel bekötődjön. A folyamat alatt végig megvalósult az entalpia-entrópia kompenzáció.
A hajtóerők eredője exoterm, a szabadentalpia változás negatív, azaz a zárványkomplex képződés mindig önként lejátszódó folyamat.
A közvetlenül mért és a számolt van't Hoff-féle reakcióentalpia értékek bár azonos nagyságrendbe estek, azonban a kétféle entalpia változás - hőmérséklet függvények lefutásában enyhe eltérést tapasztaltam.

2. A tenzidek homológsor tagjainak 298 K-en βCD-nel történő komplexképződési vizsgálatai során a komplexek sztöchiometriája 1 : 1-nek adódott. A vizsgálat meglepő eredményt hozott, hiszen a kritikus alkilláncchossz, azaz a legrövidebb alkilláncchossz, amely felett már képződik komplex, a homológsorok ionos karakterétől függően más-más eredményre vezetett. Az eredmények alapján állítható, hogy alacsony alkilláncchosszal (C_x, ahol $x < 10$) rendelkező tenzidek esetén a tenzid fejcsoportja befolyásoló hatással van a komplexképződési folyamatra, azonban ez a hatás folyamatosan csökken és megszűnik az alkilláncchossz növekedésével, amit a képződött komplexek egyensúlyi állandójának a szénatomszám növekedésével exponenciális jellegű növekedése is alátámaszt.

3. Új típusú gemini tenzid (ABSJ) bisz-alkil benzol szulfonát Jeffamin só hőmérsékletfüggő (283 - 343 K) kritikus micellaképződési koncentrációjának (cmc) mérési eredménye izoterm titrációs mikrokaloriméterrel (ITC) és felületi feszültség méréssel (SFT) közel azonos eredményt adott. Emiatt mindkét készülékkel elvégeztem a βCD-nel történő hőmérsékletfüggő (288 - 338 K) zárványkomplex képződés vizsgálatát. Irodalmi példák azt mutatták, hogy a felületi feszültség mérési eredményekből számolt komplexképződés termodinamikai jellemzésére vonatkozó eredmények, akár több nagyságrendnyi eltérést is mutathatnak a kalorimetriás úton kapott eredményekhez képest.
Az SFT mérések alapján csak a cmc eltolódását lehetett kimutatni a ciklodextrint is tartalmazó rendszerekben. Emiatt új megközelítésben kellett a felületi feszültség mérés eredményeit feldolgozni. Ily módon pusztán SFT mérés alapján is lehetőség nyílt zárványkomplex képződési folyamatokra termodinamikai információt adni. A kiértékelés által kapott eredményeket a kalorimetriás eredményekkel összevetve azonos nagyságrendű eredményeket kaptam, amelyek azt engedik feltételezni, hogy körültekintő mérési metodikával és kiértékeléssel a hőmérsékletfüggés alapján egy nem termoanalitikát mérő műszerrel is lehet termodinamikai eredményeket szolgáltatni.

A meghatározott sztöchiometria βCD : ABSJ = 2 : 1, ami várható is volt, hiszen az ABSJ gemini tenzid két alkilláncot tartalmaz, amelyek külön-külön egy-egy ciklodextrin molekulával képezhet zárványkomplexet.

4. Alkalmassá tettem egy HPLC-MS mérőműszert a sztatikus adszorpciós vizsgálatok mérésére és összehasonlító vizsgálatokban igazoltam a módszer alkalmazhatóságát.

Első lépésben az ABSJ tenzidkeverék tömegspektrumait kellett meghatároznom SCAN módban pozitív és negatív polarizációknál, amelyekből megtörtént a fragmensionok azonosítása. Negatív polarizációnál az m-s-m szerkezetű gemini tenzid „m" részének tenzid ionjait sikerült beazonosítani, szám szerint négy komponenst, melyek: decil-, undecil-, dodecil- és tridecil alkil benzol szulfonát anionok. SIM módban negatív polarizációt alkalmazva, a detektor minden csatornáján időben párhuzamosan egy-egy komponens koncentrációjának analitikai meghatározása történt.

Mindkét detektálásnál szükséges volt kalibráló egyenesek felvétele.

A kifejlesztett módszernél a komponensek koncentráció-kalibrálása a kromatogram csúcsok alatti területének – koncentráció függéséből kerültek meghatározásra.

Adszorbensként kvarc őrlemény, Berea homokkő és Algyői homokkő 100-250 μm-es szitafrakcióit használtam. Az adszorpciós elegy közegében is többféle variáció volt, melyek: ultratiszta víz, szintetikus rétegvíz, illetve Algyői rétegvíz voltak. Az izotermák meghatározásához szükséges vizsgálatok minden esetben 298 K-en történtek. Minden vizsgált rendszer esetében sorozatok vizsgálata történt, melyben azonos tömegű adszorbensekre azonos térfogatú növekvő koncentrációjú tenzidoldatot adtam. Az adszorpciós egyensúly beállásához szükséges idő eltelte és az elegyek centrifugálása után, a felülúszók, azaz az egyensúlyi oldatok koncentrációját a kalibráló egyenesek felhasználásával határoztam meg, majd számoltam a fajlagosan adszorbeált anyagmennyiségeket.

Berea homokkőre ultratiszta vízből történő ABSJ sztatikus adszorpcióját UV spektrofotometriás és HPLC-MS mérésekkel is elvégeztem. A fajlagosan adszorbeált anyagmennyiségek: n^s(MS) = 3,27 mg.g^{-1}, n^s(UV) = 3,16 mg.g^{-1}. Amint azt a kétféle analízis eredményei mutatták, az újonnan alkalmazott módszer a spektrofotometriás mérésekkel szinte teljesen azonos eredményeket adott. Amellett, hogy a keverék tenzid izotermáját meghatároztam, az egyes komponensek az MS eltérő csatornáin történő regisztrálása miatt lehetőség nyílt azok egyedi adszorpciós izotermáinak meghatározására, ami túlmutat a spektrofotometriás mérés teljesítőképességén.

Az egyedi izotermák felvételekor nyilvánvalóvá vált, hogy az egyes komponensek százalékos összetételük által súlyozott arányban járulnak hozzá az összeg izotermához. A keverék összetételének normálásával (mintha a komponensek azonos százalékban alkotnák a keveréket) a fajlagosan adszorbeált anyagmennyiségek tekintetében a Traube-szabálynak megfelelő sorrendet kaptam. A sorrend: $C_{13} > C_{12} > C_{11} > C_{10}$. Összehasonlíthatóság kedvéért kvarc őrleménnyel is elvégeztem az adszorpciós izotermák meghatározását. Az eltérő méréstechnikákkal kapott eredmények szintén nagyon jó egyezést adtak. A maximális adszorbeált anyagmennyiségek: $n^s(MS) = 1{,}43\ mg.g^{-1}$ és $n^s(UV) = 1{,}35\ mg.g^{-1}$.

5. Az összehasonlító vizsgálatok kedvező eredményének köszönhetően, Algyői homokkövön, mint a projekt szempontjából érdeklődésre számot tartó adszorbensen, három közeg esetében is végeztem vizsgálatokat. Ezek: ultratiszta víz, szintetikus rétegvíz (SZRV) és Algyői rétegvíz (ARV). Ezekben az esetekben szintén ABSJ adszorpciós izotermáit határoztam meg. Az analízis során kiderült, hogy a szintetikus és az Algyői rétegvizek UV elnyelése a detektálni kívánt hatóanyag, az ABSJ elnyelési maximuma környékén van. Ebből kifolyólag ennek a két közegnek az alkalmazása során az UV spektrofotometriás méréstechnika nem bizonyult megfelelőnek. Azonban a kifejlesztett HPLC-MS módszert alkalmazva ez a mérés ugyanolyan egyszerűen elvégezhető volt, mint ultratiszta víz esetén, hiszen a tömegspektrométer detektorába csak a kiválasztott ionok (a detektálni kívánt fragmensionok) jutnak be. Ennek köszönhetően a fejlesztett méréstechnika új lehetőségeket ad keverékek sztatikus adszorpciójának mérhetősége szempontjából. A módszer új távlatokat nyit az adszorpciós méréseket illetően. A vártakkal ellentétesen a nagy sókoncentrációval rendelkező közegek esetén (szintetikus és Algyői rétegvizek) alacsonyabb fajlagosan adszorbeált anyagmennyiségeket kaptam, n^s(ultratiszta víz) = $2{,}44\ mg.g^{-1}$, $n^s(SZRV) = 0{,}83\ mg.g^{-1}$; $n^s(ARV) = 1{,}53\ mg.g^{-1}$.
Az eredmények alapján bebizonyosodott, hogy a természetes körülmények reprodukálása (Algyői rétegvíz) laboratóriumi körülmények között (szintetikus rétegvíz) igen távol áll a valóságtól, emiatt törekedni kell a természetes körülmények minél pontosabb beállítására, mert azok elhanyagolása nagy pontatlanságot eredményezhet. A szintetikus rétegvizes közeg esetén kapott fajlagosan adszorbeált anyagmennyiség szintén egy ilyen problémát okozhat, abban az esetben, ha a besajtolási protokoll kidolgozása során ezzel az anyagveszteséggel számolunk, hiszen az a későbbiekben a mezőben alkalmazott módszer sikertelenségét okozhatja.

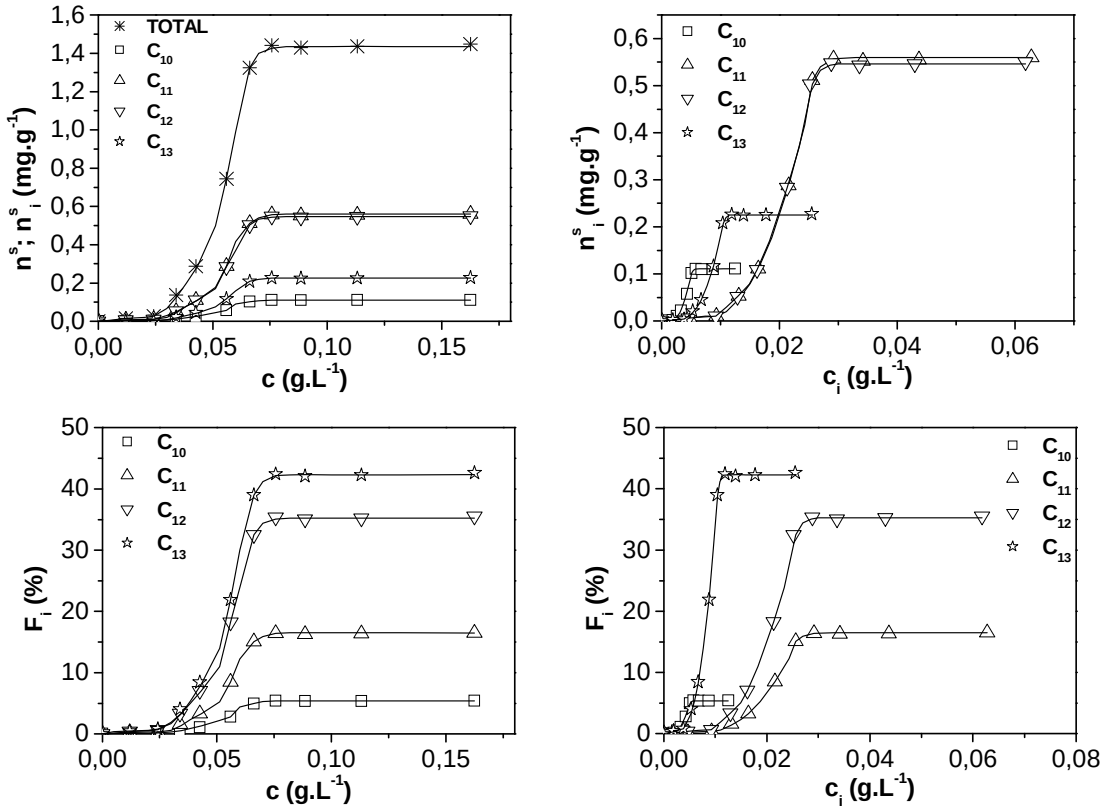
6. A tömegspektrometriás mérések során kapott eredményeket összehasonlítottam, abban az esetben amikor a közeg állandó (ultratiszta víz), az adszorbensek pedig eltérőek voltak (kvarc, Berea homokkő és Algyői homokkő).
Függetlenül az adszorbens tömegegységére (1 g) és felületegységére (1 m^2) vonatkozó anyagmennyiségektől az izotermák kezdeti szakaszának a meredekségének a sorrendje megegyezik: $m_{\text{Algyői homokkő}} > m_{\text{Berea homokkő}} > m_{\text{Kvarc}}$, ami az adszorbensek hidrofóbitásával illetve százalékos kvarctartalmával mutat összefüggést. A tömegegységre és felületegységre vonatkozó adszorbeált anyagmennyiségek mennyiségi sorrendjének vizsgálata esetén azok tendenciájában eltérés tapasztalható.

7. A kifejlesztett mérési módszer új távlatokat nyit meg az adszorpciós izotermák mérési lehetőségeinek palettáján. Amellett, hogy lehetővé vált egy keverékben az egyedi komponensek adszorpciós izotermáinak felvétele, az alkalmazott tömegspektrometriás detektálásnak köszönhetően az adszorpciós elegyben levő szennyeződések sem befolyásolják többé a vizsgált rendszerek mérhetőségét. Ennek igazolására olyan adszorbenst használtam, amely felületén és pórusaiban adszorbeált kőolajat tartalmazott (olajos Algyői homokkő). Ezt termogravimetriás mérésekkel is igazoltam. Megvizsgáltam a tenzid mentes közeg esetén kapott felülúszó UV elnyelését, amely 225 nm-en jelentős abszorbancia értéket mutatott, ami lehetetlenné tette a spektrofotometriás analízis további alkalmazását, azonban a tömegspektrometriásat nem. A kapott izoterma három plató értéket tartalmazott. Az első plató érték megegyezett a korábban használt olajat nem tartalmazó Algyői homokkő esetén kapott értékkel és az izoterma első telítési szakasza az oldat egyensúlyi koncentrációja, az ABSJ kritikus micellaképződési koncentrációjánál volt. A második és a harmadik plató értékek ennél magasabb egyensúlyi koncentráció értékeknél jelentkeztek. Feltehetően a nyersolaj homokkőről történő leszorítása után a tenzid adszorbeálódik a szemcsék felületén és a tenzidoldat maradék hatóanyaga képes a leszorított nyersolajat emulgeálni (2. plató), majd a tenzid amfipatikus jellegének köszönhetően beoldódni az olajos részbe, mintegy megoszlást mutatva a vizes és az olajos fázis között (3. plató). Ennek köszönhetően az izotermán a számításra használt formula miatt tenzid-veszteségként jelenik meg és azon újabb platóértékek megjelenését eredményezi.
A kifejlesztett tömegspektrometriás mérési módszer olyan szempontból is távlatokat nyit, hogy lehetőséget ad a tárolókőzet felületén történő folyamatok egymást követő lépéseinek megértéséhez.

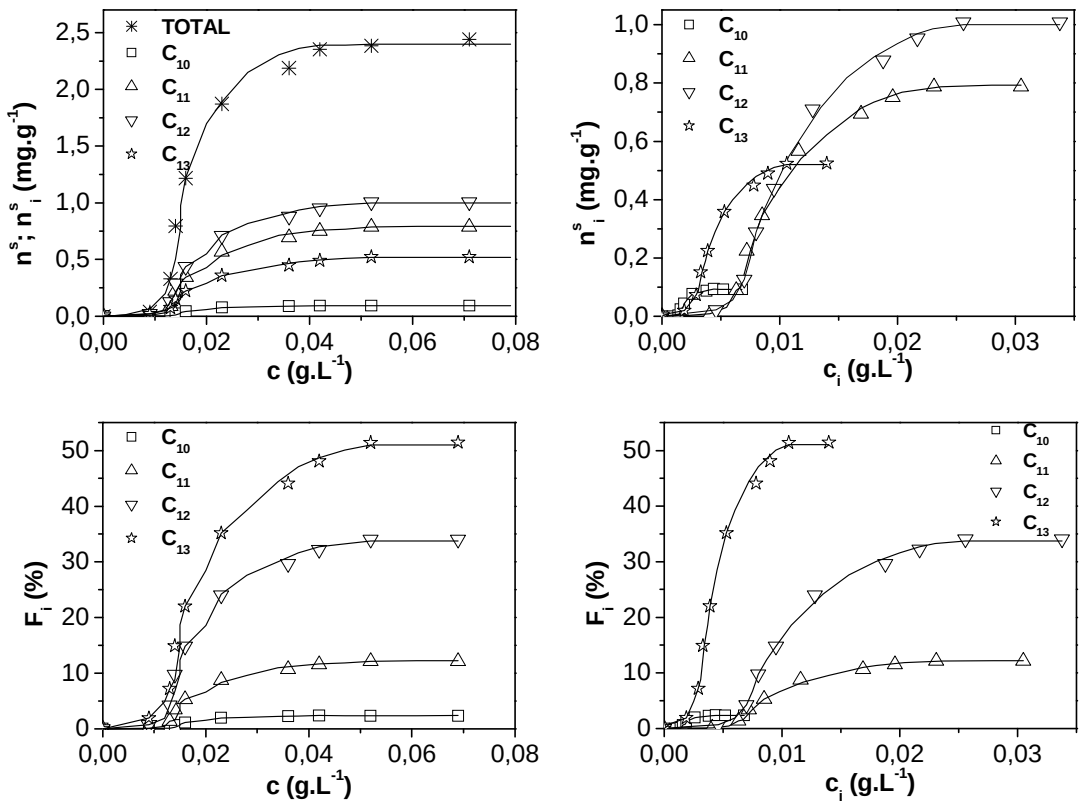
VI. Függelék

1. táblázat: A vizsgálatokban felhasznált vegyszerek és főbb jellemzőik.

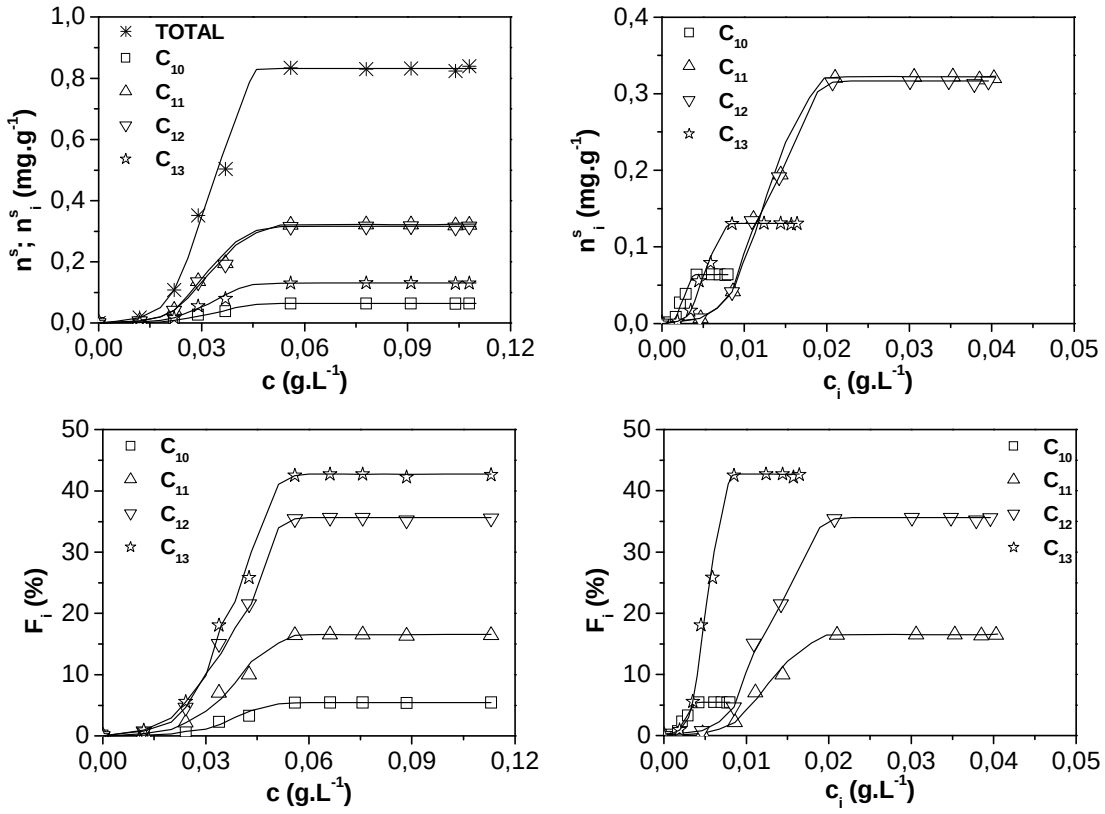
Vegyszer neve	Rövidítés	Forgalmazó	Tisztaság	Móltömeg	Összegképlet	CAS szám
β-ciklodextrin	βCD	Cyclolab Ltd.		1135	$(C_6H_{10}O_5)_7$	7585-39-9
1-hexil trimetil ammónium bromid	C_6TAB	Alfa Aesar	~98 %	224,18	$CH_3(CH_2)_5N(CH_2)_3Br$	2650-53-5
1-oktil trimetil ammónium bromid	C_8TAB	Alfa Aesar	~97 %	252,24	$CH_3(CH_2)_7N(CH_2)_3Br$	2083-68-3
1-decil trimetil ammónium bromid	C_{10}TAB	Alfa Aesar	~98 %	280,29	$CH_3(CH_2)_9N(CH_2)_3Br$	2082-84-0
1-dodecil trimetil ammónium bromid	C_{12}TAB; DTAB	Sigma	~99 %	308,35	$CH_3(CH_2)_{11}N(CH_2)_3Br$	1119-94-4
1-tetradecil trimetil ammónium bromid	C_{14}TAB	Sigma	~99 %	336,41	$CH_3(CH_2)_{13}N(CH_2)_3Br$	1119-97-7
1-hexadecil trimetil ammónium bromid	C_{16}TAB	Sigma	~99 %	364,5	$CH_3(CH_2)_{15}N(CH_2)_3Br$	57-09-0
Nátrium 1-hexil szulfát	SC_6S	Lancaster	~99 %	204,22	$CH_3(CH_2)_5OSO_3Na$	2207-98-9
Nátrium 1-oktil szulfát	SC_8S	Alfa Aesar	~99 %	232,28	$CH_3(CH_2)_7OSO_3Na$	142-31-4
Nátrium 1-decil szulfát	$SC_{10}S$	Alfa Aesar	~99 %	260,33	$CH_3(CH_2)_9OSO_3Na$	142-87-0
Nátrium 1-dodecil szulfát	$SC_{12}S$; SDS	Sigma-Aldrich	min 99.0 %	288,38	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$	151-21-3
Nátrium 1-tetradecil szulfát	$SC_{14}S$	Aldrich	95%	316,43	$CH_3(CH_2)_{13}OSO_3Na$	1191-50-0
Nátrium 1-hexil szulfonát	SC_6SN	Alfa Aesar	~99 %	188,23	$CH_3(CH_2)_5SO_3Na$	2832-45-3
Nátrium 1-oktil szulfonát	SC_8SN	Alfa Aesar	~99 %	216,28	$CH_3(CH_2)_7SO_3Na$	5324-84-5
Nátrium 1-decil szulfonát	$SC_{10}SN$	Alfa Aesar	~99 %	244,33	$CH_3(CH_2)_9SO_3Na$	13419-61-9
Nátrium 1-dodecil szulfonát	$SC_{12}SN$; SDSN	Alfa Aesar	~99 %	272,39	$CH_3(CH_2)_{11}SO_3Na$	2386-53-0
N,N-Dimetil oktilamin-N-oxid	DC_8AO	Fluka	>98 %	173,3	$C_{10}H_{23}NO$	2605-78-9
N,N-Dimetil decilamin-N-oxid	$DC_{10}AO$	Fluka	~0.1 M Sol.	201,35	$C_{10}H_{27}NO$	2605-79-0
N,N-Dimetil dodecilamin-N-oxid	$DC_{12}AO$; DDAO	Fluka	~0.1 M Sol.	229,41	$C_{14}H_{31}NO$	1643-20-5
nátrium klorid	NaCl	Fluka	>99,5 %	58,44	NaCl	7647-15-5
nátrium bikarbonát	$NaHCO_3$	Fluka	>99,5%	84,01	$NaHCO_3$	144-55-8
kalcium klorid dihidrát	$CaCl_2$ x $2H_2O$	Fluka	>99 %	147,01	$CaCl_2$ x $2H_2O$	10035-04-8
nátrium acetát trihidrát	CH_3CO_2Na x $3H_2O$	Fluka	~99 %	136,08	CH_3CO_2Na x $3H_2O$	6131-90-4



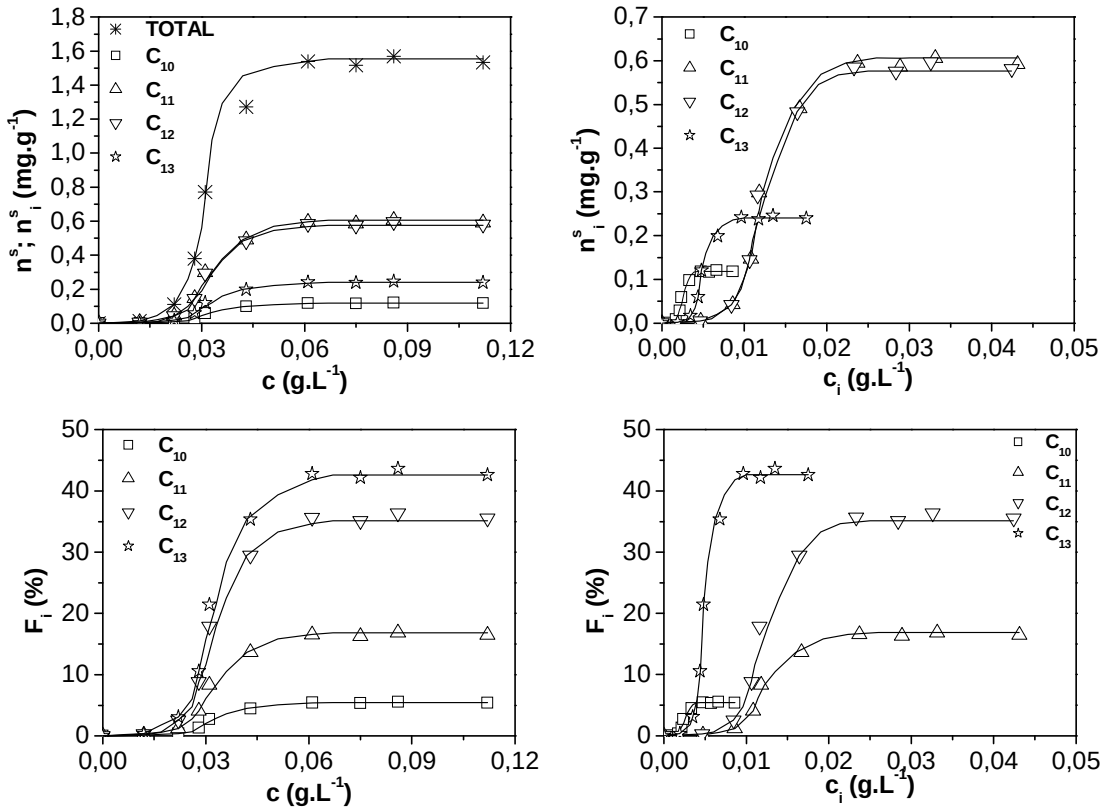
1. ábra: ABSJ tenzid komponenseinek Kvarcra történő egyedi (felső két ábra) adszorpciós izotermái és normált (alsó két ábra) adszorpciós izotermái (T = 298 K).



2. ábra: ABSJ tenzid komponenseinek ultratiszta vízből Algyői homokkőre történő egyedi (felső két ábra) adszorpciós izotermái és normált (alsó két ábra) adszorpciós izotermái (T = 298 K).



3. ábra: ABSJ tenzid komponenseinek szintetikus rétegvízből (SZRV) Algyői homokkőre történő egyedi (felső két ábra) adszorpciós izotermái és normált (alsó két ábra) adszorpciós izotermái (T = 298 K).



4. ábra: ABSJ tenzid komponenseinek Algyői rétegvízből (ARV) Algyői homokkőre történő egyedi (felső két ábra) adszorpciós izotermái és normált (alsó két ábra) adszorpciós izotermái (T = 298 K).

VII. Summary

In the first part of this work, the thermodynamics of the inclusion complex formation between *β*-cyclodextrin and homologous series of four different types of surfactants were studied. The homologous series were made of the following surfactants: sodium alkane sulfate (anionic, SC_xS; x = 6; 8; 10; 12), sodium alkane sulfonate (anionic, SC_xSN; x = 6; 8; 10; 12), alkyltrimethylammonium bromide (cationic, C_xTAB; x = 6; 8; 10; 12; 14; 16), dimethylalkylamine oxide (nonionic, DC_xAO; x = 8; 10; 12).

In the next set of experiments, ABSJ (bis-alkylbenzenesulfonate-Jeffamine salt) surfactant mixtures (composed of C_{10}, C_{11}, C_{12} and C_{13} alkyl chains) were used and their cmc values were determined by surface tension and calorimetric measurements. These methods were also used for studying the formation of *β*-cyclodextrin/ABSJ inclusion complexes.

In the rest of the experimental work, the applicability of the HPLC-MS analytical technique for quantitative determination of surfactant adsorption at the solid/liquid interface was assessed.

<u>The main results of the thesis are concluded below</u>:

1. It can be concluded that in the case of surfactants of identical alkyl chain length (C_{12}), the headgroup of the surfactant does not have any significant effect on the formation of inclusion complexes with *β*CD in the temperature range of 288-348 K. The complexes were formed with *β*CD : surfactant = 1 : 1 stoichiometric ratio. The equilibrium constant (K) of the obtained complexes showed linear decrease with increasing temperature.

It was proved that the hydrophobic effect of the surfactant, which originates from its amphipathic character, has a major role in the formation of the inclusion complexes. Furthermore, the water molecules, which leave the cavity of the *β*CD during the reaction, also have great influence on the process, because with van der Waals bonds the surfactant molecule occupy its place in the cavity. During the experiment the enthalpy-entropy compensation was pointed out.

The driving forces of the reaction, the change in the Gibbs free energy is negative, which means that the reaction occurs spontaneously.

The calculated van’t Hoff reaction enthalpies are in the same order of magnitude as the directly measured enthalpies.

2. The stoichiometry of the βCD and the homologous series of the surfactants in the reaction is 1:1 at 298 K. The experiments revealed that the ionic character of the surfactants influenced the critical alkyl chain length (the shortest chain length, where complexes are formed). It can be concluded that the headgroup has a significant effect on the formation of the complex when the surfactant has a short alkyl chain length (C_x, x<10), although this effect gradually decreases with the increasing chain length of the surfactants. This result is also supported by the equilibrium constant of the formed complexes because it exponentially increases with the increase of the number of carbon atoms.

3. Similar results are obtained for the temperature dependent (283-343 K) critical micelle concentration of bis-alkylbenzenesulfonate-Jeffamine salt (ABSJ) by isothermal titration microcalorimetry (ITC) and by surface tension measurement (SFT). Both methods could be used to examine the formation of the inclusion complex with βCD, because this reaction is also temperature dependent (288-338 K). From the SFT measurements, only the shift of the cmc could be determined in the presence of βCD. Due to this observation, the results obtained from the surface tension measurements had to be evaluated differently. Therefore it became possible to gain thermodynamical information from surface tension measurements also. The results of the direct measurements are similar to the direct calorimetric data which indicate that thermodynamic information can be obtained from a non-thermoanalytical instrument also.
The determined stoichiometry for βCD : ABSJ system is 2 : 1. We have attributed this to the two alkyl chains of the ABSJ gemini surfactant, which independently form an inclusion complex with cyclodextrin.

4. For static adsorption measurements I altered a HPLC-MS instrument and with comparing measurements it was proved, that this method is functional and exact.
In the first part I had to determine the mass spectra of the ABSJ surfactant in SCAN mode. The measurements were done at both positive and negative polarizations and the fragment ions were determined. At negative polarization the surfactant ions from the m part of the m-s-m structured gemini surfactant were identified. These surfactant ions are: decyl-, undecyl-, dodecyl- and tridecyl alkyl benzene sulfonate ions. Using negative polarization in SIM mode (Selective Ion Monitoring), the analytical determination of components concentrations were carried out simultaneously in the four channel of the detector.

In the developed method the calibrated concentrations were determined from the integrated chromatogram peaks.

100-250 μm sieve fraction of quartz, Berea sandstone and Algyő sandstone were used as adsorbents. Ultrapure water, synthetic ground water and Algyő ground water were used as medium for the adsorption mixtures measurements. To obtain the isotherms all experiments were made at 298 K.

All of the samples were made with the same amount of adsorbent and with the same volume of surfactant solution, only the concentration of the surfactant was varied. After equilibrium was reached, the samples were centrifuged. The concentrations of the supernatants were determined by calibration curves. The adsorbed amounts were obtained from these concentration values.

The static adsorption of the ABSJ on Berea sandstone in ultra pure water was also measured with UV spectrophotometer and HPLC-MS measurements. The following results were obtained for the maximum amount adsorbed: $n^s(MS) = 3.27\ mg*g^{-1}$, $n^s(UV) = 3.16\ mg*g^{-1}$. The results show that the UV spectrophotometry and the HPLC-MS measurements correlate well. Beside the determination of the isotherm of the surfactant mixture, the isotherms of the individual components were also obtained. This was possible because the registration of concentration of the individual components in the MS instrument was performed in the four channels. From the examination of the individual isotherms it can be concluded that the individual components contribute to the overall isotherm in a weighted ratio, according to their molar percentages. With the normalization of the composition – as if the components were present in the same amount in the mixture – the specific adsorbed amounts decreased in the order of $C_{13} > C_{12} > C_{11} > C_{10}$, which correlated well with Traube's rule.

The adsorption isotherms of ABSJ on quartz were also determined. The maximal adsorbed amounts were the following: $n^s(MS) = 1.43\ mg*g^{-1}$, $n^s(UV) = 1.35\ mg*g^{-1}$.

5. Because the results obtained by HPLC-MS and UV photometric measurement techniques showed good correlation, the adsorption isotherms of ABSJ on Algyő sandstone were determined in three different media: ultra pure water, synthetic ground water (SZRV) and Algyő ground water (ARV). During the measurements it was found that the absorption peaks of the synthetic ground water and ground water from Algyő are near the absorption peak of the ABSJ surfactant. For this reason the spectrophotometry measurements in these two media are impossible. In the case of the HPLC-MS instrument, the measurements

could be easily made, because the detector of the mass spectrometer only detects the chosen fragmented ions. This newly developed measurement technique provides new perspectives in the detection of the adsorption at the solid/solution interface.

Interestingly, smaller adsorbed amount quantities were measured in synthetic ground water and in ground water from Algyő, which possesses higher salt concentration: n^s(ultra pure water) = 2.44 mg*g^{-1}, n^s(SZRV) = 0.83 mg*g^{-1}, n^s(ARV) = 1.53 mg*g^{-1}.

These results indicate that the artificially reproduced natural environments (synthetic ground water) are still far away from reality. The conditions must be properly adjusted because they influence the measurements and false results can be obtained under not properly designed conditions. Using synthetic ground water could also cause some problems in the application phase, because using the obtained material loss values for the calculation of the injection protocol, could lead to a failure.

6. Using the same medium and different adsorbents, mass spectrophotometry measurements were made and the obtained results were compared. The medium was ultra pure water and the adsorbents were quartz, Berea sandstone and sandstone from Algyő.

There is no difference in the values of the slopes weather the adsorbed amount of substance is depicted against per mass unit or per surface unit. At the beginning of the isotherms the sequence of the slopes are the same $m_{\text{Algyő sandstone}} > m_{\text{Berea sandstone}} > m_{\text{Quartz}}$, which shows correlation to the hydrophobic character of the adsorbent and the percentage quartz content. There is a significant change in the tendency of the quantitative sequences, when the adsorbed amount of substance is related to mass or surface unit.

7. The developed measurement technique provides a new kind of route to measure adsorption isotherms. This technique is capable of measuring the adsorption isotherms of individual components in a mixture. Furthermore, contamination does not influence the measured data, because of mass spectrometric detection. To prove this statement I used an adsorbent (sandstone from Algyő) which contained oil on the surface and in the pores. This was confirmed with thermogravimetric analysis. The absorption peak of the obtained supernatant liquid was observed high without the surfactant. This made further spectrophotometry examination impossible but measurement with mass spectrophotometry was still possible. The isotherms contained three plateau values; the value of the first plateau was the same as the Algyő sandstone without oil. The first plateau was at the critical micelle concentration of the ABSJ. The values of the second and third plateau were

higher. Possibly the surfactant is adsorbed on the surface of the particles after the oil is displayed. The remainder of the surfactant emulgeates the bond oil and because of the amphypathic characteristic of the surfactant, it can dissolve in the oil phase. This shows a distribution between the aqueous and the oily phase. Due to the formula which is used for the calculation of the isotherms, new plateaus appear.

The developed mass spectroscopic method opens new possibilities to understand and examine the processes which take place on the surface at the solid/liquid interfaces, including surfactant solution and reservoir systems.

VIII. Irodalomjegyzék

[1] H. L. Halliday, *History of Surfactant from 1980*, Biol Neonate, 87 (**2005**) 317–322.

[2] F. Szántó, *A Kolloidkémia alapjai*, Jatepress, Szeged, Hungary (**1995**)

[3] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, New York, USA (**1989**)

[4] H. Dodziuk, *Cyclodextrins and Their Complexes*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (**2006**)

[5] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, VCH, New York, USA (**1988**)

[6] T. M. Schmitt, *Analysis of Surfactants*, 2nd edition, Surfactant Science Series 96, Marcel Dekker, Inc., New York, USA (**2001**)

[7] L. L. Schramm, E. N. Stasiuk, D. G. Marangoni, *Surfactants and their Applications*, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C., 99 (**2003**) 3-48.

[8] T. F. Tadros, *Applied Surfactants: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (**2005**)

[9] D. R. Karsa, *Industrial Applications of Surfactants IV*. RSC, Cambridge, UK (**1999**)

[10] B. F. Gibbs, S. Kermasha, I. Alli, C. N. Mulligan, *Encapsulation in the Food Industry: a Review*, Int. J. Food. Sci. Nutr., 50 (**1999**) 213-224.

[11] R. D. Lentz, *Inhibiting Water Infiltration with Polyacrylamide and Surfactants: Applications for Irrigated Agriculture*, J. Soil. Water. Conserv., 58 (**2003**) 290-300.

[12] L. D. Rhein, M. Schlossman, A. O'Lenick, P. Somasundaran, *Surfactants in Personal Care Products and Decorative Cosmetics*, 3rd edition, CRC Press, Surfactant Science Series 135, Boca Raton, USA, (**2007**)

[13] I. M. Banat, R. S. Makkar, S. S. Cameotra, *Potential Commercial Applications of Microbial Surfactants*, Appl. Microbiol. Biot., 53 (**2000**) 495-508.

[14] H. Sis, S. Chande, *Reagents Used in the Flotation of Phosphate Ores: a Critical Review*, Miner. Eng., 16 (**2003**) 577–585.

[15] P. Janoš, H. Buchtová, M. Rýznarová, *Sorption of Dyes from Aqueous Solutions Onto Fly Ash*, Water. Res., 37 (2003) 4938–4944.

[16] J Rubio, M.L Souza, R.W Smith, *Overview of Flotation as a Wastewater Treatment Technique*, Miner. Eng., 15 (**2002**) 139–155.

[17] S. L. Regen, N. Jayasuriya, W. Fabianowski, *Supramolecular Surfactants: Amphiphilic Polymers Designed to Disrupt Lipid Membranes*, Biochem. Bioph. Res. Co., 159 (**1989**) 566–571.

[18] H. Shinichiro, Y. Takatsuka, M. Hiroyuki, *Effect of Surfactants on the Nasal Absorption of Insulin in Rats*, Int. J. Pharm., 9 (**1981**) 165–172.

[19] D. E. Owens, N. A. Peppas, Opsonization, *Biodistribution, and Pharmacokinetics of Polymeric Nanoparticles*, Int. J. Pharm., 307 (**2006**) 93–102.

[20] D. J. Shaw, *Introduction to Colloid & Surface Chemstry*, 4th edition, Elsevier, Eastbourne, UK, (**2003**)

[21] K. S. Birdi, *Surface and Colloid Chemistry Principles and Applications*, CRC Press, Boca Raton, USA, (**2010**)

[22] K. Holmberg, D. O. Shah, M. J. Schwuger, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, (**2002**)

[23] R. M. Pashley, M. E. Karaman, *Applied Colloid and Surface Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, (**2004**)

[24] J. B. F. N. Engberts, *Catalysis by Surfactant Aggregates in Aqueous Solutions*, Pure. Appl. Chem., 64 (**1992**) 1653-1 660.

[25] J. B. F. N. Engberts, J.-J. H. Nusselder, *The Effect of Chain Packing on Surfactant Aggregation in Aqueous Solution*, Pure. Appl. Chern., 62 (**1990**) 47-55.

[26] S. A. Rooney, *Lung Surfactant: Cellular and Molecular Processing*, Molecular Biology Intelligence Unit 4, R. G. Landes Company, Austin, USA, (**1998**)

[27] G. Briganti, S. Puvvada, D. Blankschtein, *Effect of Urea on Micellar Properties of Aqueous Solutions of Nonionic Surfactants*, J. Phys. Chem., 95 (**1991**) 8989–8995.

[28] G. S. Hartley, *Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts, A Study in Micelle Formation*, Hermann & Cie, Paris, France (**1936**)

[29] D. S. Venables, K. Huang, C. A. Schmuttenmaer, *Effect of Reverse Micelle Size on the Librational Band of Confined Water and Methanol*, J. Phys. Chem. B, 105 (**2001**) 9132–9138.

[30] D. A. Brown, E. London, *Functions of Lipid Rafts in Biological Membranes*, Annu. Rev. Cell. Dev. Bi., 14 (**1998**) 111-136.

[31] P. R. Cullis, B. Kruijff, *Lipid Polymorphism and the Functional Roles of Lipids in Biological Membranes*, BBA-REV Biomembranes. 559 (**1979**) 399-420.

[32] B. L. de Groot, H. Grubmüller, *Water Permeation Across Biological Membranes: Mechanism and Dynamics of Aquaporin-1 and GlpF*, Science, 294 (**2001**) 2353-2357.

[33] M. P. Sheetz, S. J. Singer, *Biological Membranes as Bilayer Couples. A Molecular Mechanism of Drug-Erythrocyte Interactions*, P Natl. Acad. Sci. USA., 71 (**1974**) 4457-4461.

[34] T. Mehrian, A. de Kreizer, A. Korteweg, A. Lyklema, *Thermodynamics of Micellization of N-alkylpyridinium chlorides*, Coll. Surf. A 71 (**1993**) 255-267.

[35] J.-J. H. Nusselder, J. B. F. N. Engberts, *Toward a Better Understanding of the Driving Force for Micelle Formation and Micellar Growth*, J. Colloid. and Interface. Sci., 148 (**1992**) 353-361.

[36] A. B. Páhi, D. Varga, Z. Király, Á. Mastalir, *Thermodynamics of Micelle Formation of the Ephedrine-based Chiral Cationic Surfactant DMEB in Water, and the Intercalation of DMEB in Montmorillonite*, Coll. Surf. A., 319 (**2008**) 77-83.

[37] S. Paula, W. Süs, J. Tuchtenhagen, A. Blume, *Thermodynamics of Micelle Formation as a Function of Temperature: A High Sensitivity Titration Calorimetry Study*, J. Phys. Chem., 99 (**1995**) 11742–11751.

[38] F. M. Menger, J. S. Keiper, *Gemini Surfactants*, Angew. Chem. Int. Ed. 39 (**2000**) 1906-1920.

[39] R. Zana, Dimeric *and Oligomeric Surfactants. Behavior at Interfaces and in Aqueous Solution: a Review*, Adv. Colloid Interface Sci., 97 (**2002**) 205-253.

[40] F. M. Menger, C. A. Littau, *Gemini-Surfactants: Synthesis and Properties*, J. Am. Chem. Soc., 113 (**1991**) 1451–1452.

[41] F. M. Menger, C. A. Littau, *Gemini Surfactants: a New Class of Self-Assembling Molecules*, J. Am. Chem. Soc., 115 (**1993**) 10083–10090.

[42] R. Zana, *Critical Micellization Concentration of Surfactants in Aqueous Solution and Free Energy of Micellization*, Langmuir, 12 (**1996**) 1208–1211.

[43] R. Zana, H. Levy, D. Papoutsi, G. Beinert, *Micellization of Two Triquaternary Ammonium Surfactants in Aqueous Solution*, Langmuir, 11 (**1995**) 3694–3698.

[44] G. Broze, *Handbook of Detergents*, Surfactant Science Series 82, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, (**1999**)

[45] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*. Vol. I., Clarendon Press, Oxford, UK (**1989**)

[46] A. K. Chattopadhyay, K. L. Mittal, *Surfactants in Solution Surfactant Science Series*; V. 64, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, (**1996**)

[47] M. J. Rosen, L. Liu, *Surface Activity and Premicellar Aggregation of some Novel Diquaternary Gemini Surfactants*, J. Am. Oil. Chem. Soc., 73 (**1996**) 885-890.

[48] R. Zana, J. Xia, *Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications. Surfactant Science Series. 117*, Dekker, New York, USA (**2004**).

[49] S. K. Hait, S. P. Moulik, *Gemini Surfactants: A Distinct Class of Self-Assembling Molecules*, Curr. Sci., 82 (**2002**) 1101-1109.

[50] R. Zhang, P. Somasundaran, *Advances in Adsorption of Surfactants and their Mixtures at Solid/Solution Interfaces*, Adv. Colloid Interface Sci., 123-126 (**2006**) 213-229.

[51] A. J. Kirby, P. Camilleri, J. B. F. N. Engberts, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, O. Söderman, M. Bergsma, P. C. Bell, M. L. Fielden, C. L. G. Rodríguez, P. Guédat, A. Kremer, C. McGregor, C. Perrin, G. Ronsin, M. C. P. van Eijk, *Gemini Surfactants: New Synthetic Vectors for Gene Transfection*, Angew. Chem. Int. Ed., 42 (**2003**) 1448–1457.

[52] S. Karaborni, K. Esselik, P. A. J. Hilbers, B. Smit, J. Karthauser, N. M. van Os, R. Zana, *Simulating the Self-Assembly of Gemini (Dimeric) Surfactants*, Science, 266 (**1994**) 254-256.

[53] L. D. Song, M. J. Rosen, *Surface Properties, Micellization, and Premicellar Aggregation of Gemini Surfactants with Rigid and Flexible Spacers*, Langmuir, 12 (**1996**) 1149–1153.

[54] J. Szejtli, *Cyclodextrin Technology*, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (**1988**)

[55] J. Szejtli, *Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes*, Academic Press, Budapest, Hungary (**1982**)

[56] J. Szejtli, *Past, Present, and Future of Cyclodextrin Research*, Pure. Appl. Chem., 76 (**2004**) 1825-1845.

[57] T. Loftsson, D. Duchene, *Cyclodextrins and Their Pharmaceutical Applications*, Int. J. Pharm., 329 (**2007**) 1-11.

[58] R. Hugh, E. Leifson, *The Taxonomic Significance of Fermentative Versus Oxidative Metabolism of Carbohydrates by Various Gram Negative Bacteria*, J. Bacteriol. 66 (**1953**) 24-26.

[59] H. Guzmán-Maldonado, O. Paredes-López, C. G. Biliaderis, *Amylolytic Enzymes and Products Derived from Starch: A Review*, Cr. Rev. Food. Sci., 35 (**1995**) 373-403.

[60] M.G. Sajilata, R. S. Singhal, P. R. Kulkarni, *Resistant Starch - A Review*, Compr. Rev. Food Sci. Food. Safety., 5 (**2006**) 1-17.

[61] L. Janus, G. Crini, V. El-Rezzi, M. Morcellet, A. Cambiaghi, G. Torri, A. Naggi, C. Vecch, *New Sorbents Containing Beta-Cyclodextrin. Synthesis, Characterization, and Sorption Properties*, React. Funct. Polym. 42 (**1999**) 173–180.

[62] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Chirchester, UK, (**2000**)

[63] K. Ariga, T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer, Berlin, Germany, (**2006**)

[64] T. Loftsson, P. Jarho, M. Másson, T. Järvinen, *Cyclodextrins in Drug Delivery*, Expert Opin. Drug Deliv., 2 (**2005**) 335-351.

[65] P. R. Sundarajan, V.S.R. Rao, *Conformational Studies on Cycloamyloses*, Carbohyd. Res., 13 (**1970**) 351-358.

[66] E. Albers, B. W. Müller, *Cyclodextrin Derivatives in Pharmaceutics*, Crit. Rev. Ther. Drug. Carrier. Syst., 12 (**1995**) 311-337.

[67] J. Szejtli, *The Properties and Potential Uses of Cyclodextrin Derivatives*, J. Inclus. Phenom. Mol., 14 (**1992**) 25-36.

[68] É. Fenyvesi, J. Szejtli, B. Zsadon, *Ciklodextrin-polimerek*, Magy. Kém. Lapja, 45 (**1990**) 114-117.

[69] L. Szente, J. Szejtli, *A ciklodextrinek alkalmazása az élelmiszeriparban*, Magy. Kém. Lapja, 45 (**1990**) 118-122.

[70] A. Vikmon, J. Szejtli, *Ciklodextrinek a gyógyszerformulázásban*, Magy. Kém. Lapja, 45 (**1990**) 123-130.

[71] J. Szejtli, *Ciklodextrinek alkalmazása vegyipari termékekben és eljárásokban*, Magy. Kém. Lapja, 53 (**1998**) 271-282.

[72] E. M. M. Del Valle, *Cyclodextrins and Their Uses: a Review*, Process. Biochem., 39 (**2004**) 1033-1046.

[73] M. Singh, R. Sharma, U. C. Banerjee, *Biotechnological Applications of Cyclodextrins*, Biotechnol. Adv., 20 (**2002**) 341-359.

[74] T. Loftsson, N. Leeves, B. Bjornsdottir, L. Duffy, M. Masson, *Effect of Cyclodextrins and Polymers on Triclosan Availability and Substantivity in Toothpastes in Vivo*, J. Pharm. Sci., 88 (**1999**) 1254-1258.

[75] C. Samperio, R. Boyer, W. N. Eigel, K. W. Holland, J. S. McKinney, S. F. O'Keefe, R. Smith, J. E. Marcy, *Enhancement of Plant Essential Oils' Aqueous Solubility and Stability Using Alpha and Beta Cyclodextrin*, J. Agric. Food. Chem., 58 (**2010**) 12950-12956.

[76] H. A. E. Benson, *Transdermal Drug Delivery: Penetration Enhancement Techniques*, Curr. Drug. Delivery., 2 (**2005**) 23-33.

[77] L. Szente, J. Szejtli, *Cyclodextrins as Food Ingredients*, Trends. Food. Sci. Tech., 15 (**2004**) 137-142.

[78] G. Astray, C. Gonzalez-Barreiro, J. C. Mejuto, R. Rial-Otero, J. Simal-Gándara, *A Review on the Use of Cyclodextrins in Foods*, Food. Hydrocolloid., 23 (**2009**) 1631-1640.

[79] V. A. Marcolino, G. M. Zanin, L. R. Durrant, M. D. T. Benassi, G. Matioli, *Interaction of Curcumin and Bixin with β-Cyclodextrin: Complexation Methods, Stability, and Applications in Food*, J. Agric. Food. Chem., 59 (**2011**) 3348-3357.

[80] R. C. Rowe, P. J Sheskey, M. E Quinn, *Handbook of Pharmaceutical Excipients, sixth edition*, Pharmaceutical Press, Italy, (**2009**) pp. 210-214.

[81] M. E. Brewster, T. Loftsson, *Cyclodextrins as Pharmaceutical Solubilizers*, Adv. Drug. Deliver. Rev., 59 (**2007**) 645-666.

[82] M. M. Yallapu, S. F. Othman, E. T. Curtis, B. K. Gupta, M. Jaggi, S. C. Chauha, *Multi-Functional Magnetic Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging and Cancer Therapy*, Biomaterials, 32 (**2011**) 1890-1905.

[83] J. Pavel, *Stationary and Mobile Phases in Hydrophilic Interaction Chromatography: a Review*, Anal. Chim. Acta., 692 (**2011**) 1-25.

[84] G. Crini, *Recent Developments in Polysaccharide-Based Materials Used Adsorbents in Wastewater treatment*, Prog. Polym. Sci., 30 (**2005**) 38-70.

[85] C. Zou, P. Zhao, J. Ge, Y. Lei, P. Luo, *β-Cyclodextrin Modified Anionic and Cationic Acrylamide Polymers for Enhancing Oil Recovery*, Carbohyd. Polym., 87 (**2012**) 607-613.

[86] R. Atkin, V. S. J. Craig, E. J. Wanless, S. Biggs, *Mechanism of Cationic Surfactant Adsorption at Solid Solution Interfaces*, Adv. Colloid Interface Sci., 103 (**2003**) 219-304.

[87] K. L. Mittal, D. O. Shah, *Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution*, Surfactant Science Series 109, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, (**2002**)

[88] J. Tóth, Adsorption, *Theory, Modelling and Analysis*, Surfactant Science Series 107, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, (**2001**)

[89] A. W. Adamson, A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (**1997**)

[90] V. B. Fainerman, *Adsorption Kinetics from Concentrated Micellar Solutions of Ionic Surfactants at the Water-Air Interfaces*, Coll. Surf., 62 (**1992**) 333-347.

[91] A. Dabrowski, *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection Vol. I: Applications in Industry*, Studies in Surface Science and Catalysis 120, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (**1999**)

[92] Z. Király, R. H. K. Borner, G. H. Findenegg, *Adsorption and Aggregation of C8E4 and C8G1 Nonionic Surfactants on Hydrophilic Silica Studied by Calorimetry*, Langmuir, 13 (**1997**) 3308-3315.

[93] Z. Király, G. H. Findenegg, *Calorimetric Evidence of the Formation of Half-Cylindrical Aggregates of a Cationic Surfactant at the Graphite/Water Interface*, J. Phys. Chem. B., 102 (**1998**) 1203-1211.

[94] S. Manne, J. P. Cleveland, H. E. Gaub, G. D. Stucky, P. K. Hansma, *Direct Visualization of Surfactant Hemimicelles by Force Microscopy of the Electrical Double Layer*, Langmuir, 10 (**1994**) 4409-4413.

[95] S. A. Miller, E. Kim, D. H. Gray, D. L. Gin, *Heterogeneous Catalysis with Cross-Linked Lyotropic Liquid Crystal Assemblies: Organic Analogues to Zeolites and Mesoporous Sieves*, Angew. Chem. Int. Edit., 38 (**1999**) 3021–3026.

[96] S. Manne, H. E. Gaub, *Molecular Organization of Surfactants at Solid-Liquid Interfaces*, Science, 270 (**1995**) 1480-1482.

[97] H. N. Patrick, G. G. Warr, S. Manne, I. Aksay, *Self-Assembly Structures of Nonionic Surfactants at Graphite/Solution Interfaces*, Langmuir, 13 (**1997**) 4349–4356.

[98] B. H. Bijsterbosch, *Characterization of silica surfaces by adsorption from solution. Investigations into the mechanism of adsorption of cationic surfactants*, J. Colloid. Interf. Sci., 47 (**1974**) 186-198.

[99] A. Thibaut, A. M. Misselyn-Bauduin, J. Grandjean, G. Broze, R. Jerome, *Adsorption of Poly(vinylpyrrolidone)/Surfactant(s) Mixtures at the Silica/Water Interface: A Calorimetric Investigation*, Langmuir, 16 (**2000**) 9841–9849.

[100] H. Rupprecht, T. Gu, *Structure of Adsorption Layers of Ionic Surfactants at the Solid/Liquid Interface*, Colloid. Polym. Sci., 269 (**1991**) 506-522.

[101] T. Gu, B.-Y. Zhu, *The S-type Isotherm Equation for Adsorption of Nonionic Surfactants at the Silica Gel—Water Interface*, Colloid. Surface., 44 (**1990**) 81–87.

[102] B.-Y. Zhu, T. Gu, *Surfactant Adsorption at Solid-Liquid Interfaces*, Adv. Colloid. Interfac., 37 (**1991**) 1–32.

[103] Y. Gao, J. Du, T. Gu, *Hemimicelle formation of cationic surfactants at the silica gel–water interface*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 83 (**1987**) 2671-2679.

[104] P. Somasundaran, D. W. Fuerstenau, *Mechanisms of Alkyl Sulfonate Adsorption at the Alumina-Water Interface*, J. Phys. Chem., 70 (**1966**) 90-96.

[105] P. Somasundaran, L. Huang, *Adsorption / Aggregation of Surfactants and Their Mixtures at Solid-Liquid Interfaces*, Adv. Colloid Interface Sci., 88 (**2000**) 179-208.

[106] R. Zhang, P. Somasundaran, *Advances in Adsorption of Surfactants and Their Mixtures at Solid/Solution Interfaces*, Adv. Colloid Interface Sci., 123-126 (**2006**) 213-229.

[107] S. K. Verma, K. K. Ghosh, *Micellar and Surface Properties of Some Monomeric Surfactants and a Gemini Cationic Surfactant*, J. Surfact. Deterg. 14 (**2011**) 347–352.

[108] Enhanced Oil Recovery, Teknica Petroleum Services Ltd, Suite 2500, 530 – 8th Avenue S. W. Calgary, Alberta, (**2001**)

[109] J. J. Taber, F. D. Martin, R. S. Seright, *EOR Screening Criteria Revisited, SPE 35385, Proc., SPE/DOE Tenth Symposium on Improved Oil Recovery*, Tulsa, April 21-24 (**1996**)

[110] R. Dafter, *Scraping the Barrel - The Worldwide Potential for EOR*, Financial Times Business Information Ltd., London, UK (**1980**)

[111] E. C. Donaldson, G. V. Chilingarian, T. F. Yen, *Enhanced Oil Recovery I Fundamentals and Analyses*, Developments in Petroleum Science, 17A (**1985**)

[112] E. C. Donaldson, G. V. Chilingarian, T. F. Yen, *Enhanced Oil Recovery II Processes and Operations*, Developments in Petroleum Science, 17B (**1989**)

[113] J. J. Sheng, Modern Chemical *Enhanced Oil Recovery - Theory and Practice*, Elsevier, Bulington, USA (**2011**)

[114] http://www.snf-oil.com/

[115] S. Bachu, D. B. Bennion, *Interfacial Tension between CO2, Freshwater, and Brine in the Range of Pressure from (2 to 27) MPa, Temperature from (20 to 125) degrees C, and Water Salinity from (0 to 334 000) mg(.)L(-1)*, J. Chem. Eng. Data., 54 (**2009**) 765-775.

[116] L. Völgyesi, *Geofizika*, Műegyetemi Kiadó, Budapest, Hungary (**2002**)

[117] S. Siddiqui, S. Talabani, S.T. Saleh, M. R. Islam, *Foam Flow in Low-Permeability Berea Sandstone Cores: a Laboratory Investigation*, J. Petrol. Sci. Eng., 36 (**2002**) 133– 148.

[118] M. A. Muherei, R. Junin, A. B. B. Merdhah, *Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate, Triton X100 and Their Mixtures to Shale and Sandstone*: A Comparative Study, J. Petrol. Sci. Eng., 67 (**2009**) 149–154.

[119] F. D.S. Curbelo, V. C. Santanna, E. L. B. Neto, Jr., T. V. Dutra, T. N. C. Dantas, A. A. D. Neto, A. I.C, Garnica, *Adsorption of Nonionic Surfactants in Sandstones*, Colloid. Surface. A., 293 (**2007**) 1–4.

[120] W. Lv, B. Bazin, D. Ma, Q. Liu, D. Han, K. Wu, *Static and Dynamic Adsorption of Anionic and Amphoteric Surfactants with and Without the Presence of Alkali*, J. Petrol. Sci. Eng., 77 (**2011**) 209–218

[121] P. Hansson, M. Almgren, *Polyelectrolyte-Induced Micelle Formation of Ionic Surfactants and Binary Surfactant Mixtures Studied by Time-Resolved Fluorescence Quenching*, J. Phys. Chem., 99 (**1995**) 16684–16693.

[122] M. R. Bohmer, L. K. Koopal, *Adsorption of Ionic Surfactants on Variable-Charge Surfaces. 1. Charge Effects and Structure of the Adsorbed Layer*, Langmuir, 8 (**1992**) 2649–2659.

[123] E. A. G. Aniansson, S. N. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Kielmann, W. Ulbricht, R. Zana, J. Lang, C. Tondre, *Theory of the Kinetics of Micellar Equilibria and Quantitative Interpretation of Chemical Relaxation Studies of Micellar Solutions of Ionic Surfactants*, J. Phys. Chem., 80 (**1976**) 905–922.

[124] A. B. Páhi, Z. Király, Á. Mastalir, J. Dudás, S. Puskás, Á. Vágó, *Thermodynamics of Micelle Formation of the Counterion Coupled Gemini Surfactant Bis(4-(2-dodecyl)benzenesulfonate)-Jeffamine Salt and Its Dynamic Adsorption on Sandstone*, J. Phys. Chem. B, 112 (**2008**) 15320–15326.

[125] R. B. Grigg, B. Bai, *Calcium Lignosulfonate Adsorption and Desorption on Berea Sandstone*, J. Colloid. Interface. Sci., 279 (**2004**) 36-45.

[126] P. E. Øren, S. Bakke, *Reconstruction of Berea Sandstone and Pore-Scale Modeling of Wettability Effects*, J. Petrol. Sci. Eng., 39 (**2003**) 177-199.

[127] http://www.kruss.de/en/newsletter/newsletter-archives/2004/issue-06/application/application-01.html

[128] T. Yoshimura, T. Ichinokawa, M. Kaji, K. Esumi, *Synthesis and Surface-Active Properties of Sulfobetaine-Type Zwitterionic Gemini Surfactants*, Colloid. Surface. A, 273 (**2006**) 208-212.

[129] W. B. Turnbull, A. H. Daranas, *On the Value of c: Can Low Affinity Systems by Studied by isothermal Titration Calorimetry*, J. Am. Chem. Soc., 125 (**2003**) 14859-14866.

[130] T. Wisemann, S. Williston, J. Brandts, L. Lin, *Rapid Measurement of Binding Constants and Heats of Binding Using a New Titration Calorimeter*, Anal. Biochem., 179 (**1989**) 131-137.

[131] M. Benkő, Z. Király, *Thermodynamics of Inclusion Complex Formation of β-Cyclodextrin with a Variety of Surfactants Differing in the Nature of Headgroup*, J. Chem. Thermodyn., 54 (**2012**) 211–216.

[132] M. Benkő, R. Tabajdi, Z. Király, *Thermodynamics of Formation of β-Cyclodextrin Inclusion Complexes with Four Series of Surfactant Homologs*, J. Therm. Anal. Calorim., (**2012**) DOI 10.1007/s10973-012-2603-0

[133] N. M. van Os, J. R. Haak, L. A. M. Rupert, *Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactant*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (**1993**)

[134] M. Tuncay, S. D. Christian, *A Study of the Binding of Dimethyldodecylamine Oxide by β-Cyclodextrin Using Surface Tension Measurements*, J. Colloid. Interface. Sci., 167 (**1994**) 181–185.

[135] M. T. Bashford, E. M. Woolley, *Enthalpies of Dilution of Aqueous Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, and Hexadecyltrimethylammonium Bromides at 10, 25, 40, and 55°C*, J. Phys. Chem., 89 (**1985**) 3173–3179.

[136] S. Paula, W. Süs, J. Tuchtenhangen, A. Blume, *Thermodynamics of Micella Formation as a Function Temperature: A High Sensitivity Titration Calorimetry Study*, J. Phys. Chem., 99 (**1995**) 11742–11751.

[137] G. Némethy, H. A. Scheraga, *Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. I. A Model for the Thermodynamic Properties of Liquid Water*, J. Chem. Phys., 36 (**1962**) 3382-3400.

[138] H. S. Frank, M. W. Evans, *Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes*, J. Chem. Phys., 13 (**1945**) 507-533.

[139] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, John Wiley & Sons, New York, USA (**1973**)

[140] W. Blokzij, J. B. F. N. Engberts, *Hydrophobic Effects. Opinion and Facts*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 32 (**1993**) 1545-1579.

[141] B. Widom, P. Bhimalapuram, K. Koga, *The Hydrophobic Effect*, Phys. Chem. Chem. Phys., 5 (**2003**) 3085-3093.

[142] L. Liu, Q.-X. Guo, *The Driving Forces in the Inclusion Complexation of Cyclodextrins*, J Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 42 (**2002**) 1–14.

[143] J. Szejtli, *Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry*, Chem. Rev. 98 (**1998**) 1743-1754.

[144] H. Gecol, J.F. Scamehorn, S.D. Christian, B.P. Grady, F. Riddel, *Use of Surfactants to Remove Water Based Inks from Plastic Films*, Coll. Surf. A. 189 (**2001**) 55–64.

[145] M. Rekharsky, Y. Inoue, *Chiral Recognition Thermodynamics of β-Cyclodextrin: The Thermodynamic Origin of Enantioselectivity and the Enthalpy-Entropy Compensation Effect*, J. Am. Chem. Soc., 122 (**2000**) 4418-4435.

[146] L.-J. Chen, S.-Y. Lin, C.-C. Huang, *Effect of Hydrophobic Chain Length of Surfactants on Enthalpy-Entropy Compensation of Micellization*, J. Phys. Chem. B, 102 (**1998**) 4350-4356.

[147] Y. Liu, J. M. Sturtevant, *Significant Discrepancies Between van't Hoff and Calorimetric Enthalpies. II.*, Protein. Sci., 4 (**1995**) 2559-2561.

[148] J. W. H. Suthetland, *Disagreement Between Calorimetric and van't Hoff Enthalpies of Assembly of Protein Supramolecular Structures*, Proc. Natl. Acad. Sci., 74 (**1977**) 2002-2006.

[149] L. S. Mizoue, J. Tellinghuisen, *Calorimetric vs. van't Hoff Binding Enthalpies from Isothermal Titration Calorimetry: Ba^{2+}-crown Ether Complexation*, Biophys. Chem., 110 (**2004**) 15–24.

[150] V. Mosquera, J. M. del Río, D. Attwood, M. G. Malcolm, N. Jones, G. Prieto, M. J. Suárez, F. Sarmiento, *A Study of the Aggregation Behavior of Hexyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solution*, J Colloid. Interface, Sci., 206 (**1998**) 66-76.

[151] M. J. Suárez, J. L. López-Fontán, F. Sarmiento, V. Mosquera, *Study of the Aggregation Behavior of Sodium n-Hexyl Sulfate in Aqueous Solution*, Langmuir, 15 (**1999**) 5265-5270.

[152] G. C. Kresheck, *The Temperature Dependence of the Heat Capacity Change for Micellization on Nonionic Surfactants*, J. Colloid. Interface. Sci., 298 (**2006**) 432-440.

[153] Z. Király, G. H. Findenegg, *Calorimetric Study of the Adsorption of Short-Chain Nonionic Surfactants on Silica Glass and Graphite: Dimethyldecylamine Oxide and Octyl Monoglucoside*, Langmuir, 16 (**2000**) 8842-8849.

[154] M. Tuncay, S. D. Christian, *A Study of the Binding of Dimethyldodecylamine Oxide by β-Cyclodextrin Using Surface Tension Measurements*, J. Colloid. Interface. Sci., 167 (**1994**) 181-185.

[155] A. A. Rafati, A. Bagheri, H. Iloukhani, M. Zarinehzad, *Study of Inclusion Complex Formation Between a Homologous Series of N-alkyltrimethylammonium Bromides and β-Cyclodextrin, Using Conductometric Technique*, J. Mol. Liq., 116 (**2005**) 37–41.

[156] S. K. Mehta, K. K. Bhasin, S. Dham, M. L. Singla, *Micellar Behavior of Aqueous Solutions of Dodecyldimethylethylammonium Bromide, Dodecyltrimethyl-ammonium Chloride and Tetradecyltrimethylammonium Chloride in the Presence of α-, β-, HP β- and γ-Cyclodextrins*, J. Colloid. Interface. Sci., 321 (**2008**) 442–451.

[157] D.-Z. Sun, S.-B. Wang, X.-L. Wei, B.-L. Yin, *A Microcalometric Study of β-Cyclodextrin with 3-alkoxyl-2-hydroxypropyl Trimethyl Ammonium Bromides in Aqueous Solution*, J. Chem. Thermodyn., 37 (**2005**) 431–436.

[158] M. Nilsson, A. J. M. Valente, G. Olofson, O. Söderman, M. Bonini, *Thermodynamic and Kinetic Characterization of Host-Guest Association between Bolaform Surfactants and α- and β-Cyclodextrins*, J. Phys. Chem. B, 112 (**2008**) 11310-11316.

[159] M. Nilsson, C. Cabaleiro-Lago, A. J. M. Valente, O. Söderman, *Interaction between Gemini Surfactants, 12-s-12, and β-Cyclodextrin As Investigated by NMR and Electric Conductometry*, Langmuir, 22 (**2006**) 8663-8669.

[160] D.-Z. Sun, X.-M. Qiu, L. Li, X.-L. Wei, B.-L. Yin, *A Study of α-Cyclodextrin with a Group of Cationic Gemini Surfactants Utilizing Isothermal Titration Calorimetry and NMR*, J. Chem. Thermodyn., 38 (**2006**) 773-777.

[161] P. Sehgal, T. Mizuki, H. Doe, R. Wimmer, K. L. Larsen, D. E. Otzen, *Interaction and Influence of α-Cyclodextrin on the Aggregation and Interfacial Properties of Mixtures of Nonionic and Zwitterionic Surfactants*, Colloid. Polym. Sci., 287 (**2009**) 1243-1252.

[162] R. A. Carvalho, H. A. Correia, A. J. M. Valente, O. Söderman, M. Nilsson, *The Effect of the Head-Group Spacer Lenght of 12-s-12 Gemini Surfactants in the Host-Guest Association with β-Cyclodextrin*, J. Colloid. Interface. Sci., 354 (**2011**) 725-732.

[163] X.-M. Qiu, D.-Z. Sun, X.-L. Wei, B.-L. Yin, *Thermodynamic Study of the Inclusion Interaction Between Gemini Surfactants and Cyclodextrins by Isothermal, Titration Microcalorimetry*, J. Solution. Chem., 36 (**2007**) 303-312.

[164] A. B. Páhi, *Funkcionális és gemini tenzidek önrendeződésének jellemzése tömbfázisban és szilárd/folyadék határfelületen*, Szegedi Tudományegyetem, Kémia Doktori Iskola, (**2010**)

[165] H. Matsuki, S. Kaneshina, Y. Yamashita, K. Motomura, *Automatic Surface Tension Measurements of Aqueous Surfactant Solutions by the Drop Volume Method*, Langmuir, 10 (**1994**) 4394–4396.

[166] M. Villeneuve, S. Kaneshina, T. Imae, M. Aratono, *Vesicle−Micelle Equilibrium of Anionic and Cationic Surfactant Mixture Studied by Surface Tension*, Langmuir, 15 (**1999**) 2029–2036.

[167] M. Benkő, S. Puskás, Z. Király, *Application of Mass Spectrometry for Study of the Adsorption of Multicomponent Surfactant Mixtures at the Solid/Solution Interface*, Adsorption, (**2012**) DOI 10.1007/s10450-012-9419-x

IX. Tudományos közlemények

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

1 **M. Benkő**, S. Puskás, Z. Király
Application of Mass Spectrometry for Study of the Adsorption of Multicomponent Surfactant Mixtures at the Solid/Solution Interface
Adsorption, (**2012**) DOI 10.1007/s10450-012-9419-x

IF_{2011}: 2,000

2 **M. Benkő**, R. Tabajdi, Z. Király
Thermodynamics of Formation of β-Cyclodextrin Inclusion Complexes with Four Series of Surfactant Homologs
J. Therm. Anal. Calorim., (**2012**) DOI 10.1007/s10973-012-2603-0

IF_{2011}: 1,604

3 **M. Benkő**, Z. Király
Thermodynamics of Inclusion Complex Formation of β-Cyclodextrin with a Variety of Surfactants Differing in the Nature of Headgroup
J. Chem. Thermodyn., 54 (**2012**) 211–216.

IF_{2011}: 2,422

∑IF: 6,026

Az értekezés témájához nem kapcsolódó tudományos dolgozat

1 L. Fülöp, I. M. Mándity, G. Juhász, V. Szegedi, A. Hetényi, E. Wéber, Zs. Bozsó, D. Simon, **M. Benkő**, Z. Király
A Foldamer-Dendrimer Conjugate Neutralizes Synaptotoxic β-Amyloid Oligomers
PLoS ONE., 7 (**2012**) 1-17.

IF_{2011}: 4,092

2 Á. Mastalir, Z. Király, **M. Benkő**, I. Dékány
Graphite Oxide as a Novel Host Material of Catalytically Active Pd Nanoparticle
Catal. Lett., 124 (**2008**) 34-38.

IF_{2008}: 1,867

∑IF: 11,985

Nemzetközi konferenciák kiadványaiban megjelent közlemények

Előadás:

1. **M. Benkő**, Z. Király, É. Frank
   Thermodynamics of Host-Guest Inclusion Complexation of Beta-Cyclodextrin with Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants
   ICPAC International Conference on Pure and Applied Chemistry and Chemistry for Sustainable Development 2010. július 26-30,
   Mauritius, abstract o. O-48; 62

2. **M. Benkő**, Z. Király
   Microcalorimetric Study of Inclusion Complex Formation of Beta-Cyclodextrin with Homologous Series of Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants
   13th IACIS International Conference on Surface & Colloid Science and the 83rd ACS Colloid & Surface Science Symposium, 2009. június 14-19.
   New York, USA, abstract o. 200-201

Poszter:

3. Z. Király, **M. Benkő**, B. László, É. Frank
   Binding Studies of Cyclodextrin-Surfactant Complexes
   14th Asian Chemical Congress (14ACC), 2011. szeptember 5-8.
   Bangkok, Thailand, abstract. o. P0-G7-36a, 1047

4. **M. Benkő**, Z. Király, S. Puskás
   Application of Mass Spectrometry for the Selective Determination of the Individual Adsorption Isotherms in Surfactant Mixtures at Solid/Solution Interfaces
   ICPAC International Conference on Pure and Applied Chemistry and Chemistry for Sustainable Development 2010. július 26-30.
   Mauritius, abstract p. P-35; 135

Hazai konferenciák kiadványaiban megjelent közlemények

5. **Benkő M.**, Király Z.
   Béta-ciklodextrin asszociációs zárványkomplex képződése anionos, kationos és nemionos tenzidekkel
   Vegyészkonferencia és 53. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés 2010. június 30 – július 2.
   Hajdúszoboszló, Magyarország, abstract p. P-7, 97

6. **Benkő M.**, Király Z., Puskás S.
   Tenzidkeverékek szilárd/folyadék határfelületi adszorpciójának meghatározása tömegspektrométerrel
   Vegyészkonferencia és 53. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés 2010. június 30 – július 2.
   Hajdúszoboszló, Magyarország, abstract p. P-60, 150

Az értekezés témájához nem kapcsolódó, nemzetközi konferenciák kiadványaiban megjelent közlemények:

1. Á. Mastalír, **M. Benkő**, Z. Király, I. Dékány
   Palladium Nanoparticles in Graphite Oxide: Mild and Highly Selective Catalysts for Alkyne Semihydrogenation
   13th IACIS International Conference on Surface & Colloid Science and the 83rd ACS Colloid & Surface Science Symposium, 2009. június 14-19.
   New York, USA, abstract p. 241-242

2. Á, Mastalír, Z. Király, **M. Benkő**, I. Dékány
   Controlled Colloid Synthesis of Pd Nanoparticles in Graphite Oxide, a Highly Efficient Hydrogenation Catalyst
   14th ICC International Congress on Catalysis, 2008. július 13-18.
   COEX, Seoul, Korea, abstract p. PPP-12-13, 305

3. Á. Mastalír, Z. Király, **M. Benkő**, I. Dékány
   Preparation of Monodispersed Pd Nanoparticles in Graphite Oxide, A Novel Host Material
   9th Conference on Colloid Chemistry, 2007. október 3-5.
   Siófok, Magyarország, abstract p. 128

4. Á. Mastalír, Z. Király, **M. Benkő**, I. Dékány
   Graphite Oxide: A Novel Host Material for Transition Metal Nanoparticles
   ISHHC XIII International Symphosium on Relations Between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, 2007. július 16-20.
   Berkeley, USA, abstract p. P-100, 185

TÁRSSZERZŐI LEMONDÓ NYILATKOZAT

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt téziseit ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel és azokat ilyen célból a jövőben sem fogom.

.....

Dr. Puskás Sándor

(Folyóiratban: 1)

.....

Dr. Király Zoltán

(Folyóiratban: 3)

.....

Tabajdi Réka

(Folyóiratban: 1)

X. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni, a tanszék korábbi és jelenlegi vezetőinek, Prof. Dr. Dékány Imrének és Prof. Dr. Erdőhelyi Andrásnak, amiért lehetővé tették számomra, hogy a doktori értekezéshez szükséges kutatómunkát a tanszékükön végezhessem el.

Köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek, Dr. Király Zoltán egyetemi docensnek, a számos elméleti és gyakorlati tanácsért. Köszönetemet szeretném kifejezni azért is, hogy lehetővé tette számomra a részvételt külföldi konferenciákon és hazai továbbképzéseken.

Köszönettel tartozom a MOL Nyrt.-nek, hogy biztosította a korszerű infrastruktúrát, valamint engedélyezte, hogy a „Polimer- tenzides elárasztási kísérlet Algyő mezőben" című projekt keretén belül végzett kutatási eredményeim egy részét a disszertáció írásához felhasználhassam. Külön köszönetet szeretnék mondani Dr. Puskás Sándor és Vágó Árpád projektvezetőknek, illetve a projekt minden résztvevőjének mindvégig támogató hozzáállásukért.

Köszönöm a tanszék valamennyi dolgozójának a számos baráti és elméleti tanácsot és a támogatásukat. Köszönetet szeretnék mondani: Lagdánné Szélpál Évának, Ráczné Kuhn Klárának, Tóth Ildikónak, Garabné Ábrahám Nórának, Bohus Gabriellának és Dr. Szabó Tamásnak.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm családomnak, különösen férjemnek, Attilának, akik mindvégig mellettem álltak és támogattak, türelmükkel, szeretetükkel, nyugodt hátteret biztosítottak a munkámhoz.