

**Huminsavak és magnetit nanorészecskék kölcsönhatása:
a talajoktól a mágneses folyadékokig**

Nyergesné Illés Erzsébet

Témavezető: Dr. Tombácz Etelka
egyetemi docens, MTA doktora

Előzmények és célkitűzések

A humuszanyagok növényi és állati maradványok fizikai-kémiai és biológiai degradációja során keletkező szerves anyagok, melyek megtalálhatóak a talajban, a felszíni vizekben és a légköri aeroszolokban is. Fő jellemzőjük a savasság, a kémiai változatosság és a jó komplexképző képesség. Számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, például növelik a talajok termőképességét és napjainkban a humátok fémkomplexeinek humán felhasználása is ismeretes. Hasznosságuk mellett sokszor komoly problémákat okoznak a vizes rendszerekben: az ivóvizek fertőtlenítésekor perklórozott származékok keletkeznek, amelyek mutagén hatásúak és eltávolításuk még nem megoldott. A komplexképződési folyamatok következményeként számos szennyező anyag vízdoldhatóságát is megnövelik és ez a környezeti rendszerekben való szétszóródásukhoz vezet.

A talajokban a szerves anyag mellett nagymennyiségű, különféle ásványi (agyagásvány, fém-oxid) részecske is található. A talajalkotók szervesetlen csoportjában fontos vas-oxidok közé tartozik a magnetit, mely mágneses tulajdonsága miatt különleges jelentőséggel bír. Széles körben használják az iparban, a gyógyászatban (biokompatibilis borítású magnetit részecskék) és az elektronikában is (mágneses folyadékok). A mágneses folyadékok kisméretű (5-10 nm) mágneses tulajdonságú nanorészecskéket tartalmaznak, felületükön védőréteg (felületaktív anyagok, szilika, különféle szintetikus ill. természetes polimerek) található, amely stabilizáló hatással rendelkezik és védelmet nyújt az esetleges környezeti és biológiai hatások ellen.

A talajokban az ásványi részecskék nem csupaszon fordulnak elő, hanem az ott lévő szerves komponensekkel, főleg a humuszanyagokkal szoros kölcsönhatásban találhatók. A humusz borítás eredményeként a fedett részecskék felületi töltéstulajdonságai és így aggregációs viselkedésük is jelentősen változik. A felületmódosítás az ásványi részecskék és a humuszanyag közötti elektrosztatikus és szterikus kölcsönhatások eredményeként alakul ki.

Munkám során a természetes folyamatok megismerésére törekedtem, különös tekintettel a magnetit és a huminsavak kölcsönhatásának feltérképezésére. A kísérleti tapasztalataim alapján pedig tanulmányoztam vizes közegű, humáttal stabilizált mágneses folyadék létrehozásának lehetőségét.

Kísérleti anyagok és módszerek

A huminsavakat barnaszénből illetve tőzegeből hagyományos lúgos extrakcióval illetve az IHSS előirat szerint nyertem ki. A magnetit szuszpenziót FeCl_3 - és FeCl_2 -sók lúgos hidrolízisével állítottam elő. Kísérleti munkám során többségében Reanal gyártmányú, analitikai tisztaságú vegyszereket használtam. A méréseket szobahőmérsékleten (25 ± 1 °C) és légköri nyomáson végeztem el.

A barnaszénből illetve tőzegeből kinyert huminsavak pH-függő disszociációját és Fe^{2+} illetve Cu^{2+} ionokkal való kölcsönhatását (különös tekintettel a komplexképződési folyamatokra) potenciometriás sav-bázis titrálással vizsgáltam. A titrálási adatok felhasználásával FITEQL szoftverrel meghatároztam a szerves anyag disszociációjára, illetve a fémionokkal történő komplexképződési reakcióira vonatkozó egyensúlyi állandó értékeket. A kétféle huminsav kölcsönhatását Cu^{2+} ill. cetil-trimetil-ammónium(CTA^+)-ionokkal ionszelektív-elektrod (ISE) mellett elvégzett potenciometriás titrálásokkal tanulmányoztam.

Az előállított magnetit nanorészecskéket röntgendiffrakciós (XRD), N_2 -gázadszorpciós (BET) és transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) módszerekkel jellemeztem. A vas-oxid részecskék pH-függő felületi töltését potenciometriás sav-bázis titrálással vizsgáltam. A magnetit részecskék hidrodinamikai méretét és töltésállapotát (zéta-potenciálját) dinamikus fényszórás és lézer Doppler elektroforézis mérésekkel határoztam meg. A tömény vas-oxid szuszpenziók folyási tulajdonságait reométerrel tanulmányoztam.

A huminsavak magnetiten történő megkötődését és adszorptív frakcionálódását UV-látható- és fluoreszcencia spektroszkópiával továbbá méretkizárásos kromatográfiával (HPLC-SEC) vizsgáltam. A magnetit felületén adszorbeálódott humát felületmódosító hatását, a vas-oxid nanorészecskék töltésállapotának és aggregációs viselkedésének megváltozását lézer Doppler elektroforézis és dinamikus fényszórás mérésekkel tanulmányoztam.

Új tudományos eredmények

1. A barnaszénből (dHA) illetve a tőzgeből kinyert (kHA) huminsavak polianionos jellegüknek köszönhetően a pH és az ionerősség növekedésével egyre nagyobb negatív töltéssel rendelkeznek. Két disszociációs lépcsőt feltételezve a töltés kialakulása az erős (L_1 : karboxil) és a gyenge (L_2 : fenolos hidroxil) savas funkciók csoportok deprotonálódásához rendelhető. Az anyagmérleg-számításon alapuló nettó felületi protontöbblet-pH függvények és azok kiértékelései (két pK, diffúz kettősréteg modell) azt mutatták, hogy a tőzeg huminsav erősebb sav (aciditása 5,5 mmol/g), mint a barnaszénből származó minta (aciditása 3,9 mmol/g). Savas tartományban mindkét huminsav esetén a karboxilát és a disszociálatlan OH-csoportok a jellemzőek, míg a pH növelésével (pH~6-tól) a hidroxilok is deprotonálódnak.
2. A potenciometriás sav-bázis titrálásokat a hidrolízis modell szerint illesztve valószínűsítettem, hogy a Cu^{2+} és Fe^{2+} -ionok hidrolízise során elegendő csak a Cu^{2+} és $Cu(OH)_2$ illetve Fe^{2+} , $FeOH^+$ és $Fe(OH)_2$ formák jelenlétével számolni. Nem-stöchiometrikus összetételű komplexek (MeL_1 ill. MeL_2) képződését feltételezve meghatároztam a huminsavak és fémionok közötti komplexképződésre vonatkozó egyensúlyi állandókat és a különböző ionos formák pH-függő eloszlását. A numerikus illesztések eredményeként mindkét huminsav esetén a Cu^{2+} -ionok hidroxil- ($Cu(L_2)$), míg a Fe^{2+} -ionok karboxil-csoportokkal ($Fe(L_1)$) alkotott komplexeire adódtak nagyobb logK-értékek. A huminsavak jelenléte a fémionok hidroxo-komplexeinek képződését és pH-függő eloszlását jelentősen befolyásolja, vas-ionok esetén a nagy mennyiségben jelenlévő huminsav a $Fe(OH)_2$ kiválását is megakadályozza.
3. A Cu^{2+} -ISE mérések azt mutatták, hogy a pH növelésével a humátok egyre több fémionnal képeznek komplexet. Az átlagos komplexképzési kapacitásokkal ekvivalens funkciók csoport mennyiségek az adott pH-n mérhető aciditásnál lényegesen kisebb értékűek. Megállapítottam, hogy ez a módszer a rézionok és huminsavak között lejátszódó kölcsönhatás mennyiségi jellemzésére használható paramétert (komplexképzési kapacitás) szolgáltat, ami nem egyezik meg a huminsavak teljes savas funkciók csoport-tartalmával, a teljes aciditásukkal.
4. A CTA^+ -ISE mérések azt mutatták, hogy a különböző ionerősséghez tartozó titrálási görbék metszéspontjához (CIP: common intersection

point) rendelhető fajlagos tenzidmennyiség a huminsavak funkciós csoportjainak disszociált állapotban lévő hányadával kvantitatív egyezésben van. A titrálendő mintához adagolt kismolekulájú savak (szalicil- és oxálsav illetve glicin) a humátok és tenzidmolekulák közötti ionpár-képződési folyamatot nem befolyásolják. Ez a polianionok disszociált funkciós csoportjainak kvantitatív mérésén alapuló a titrálási módszer az oldott természetes makromolekulás szerves savak mennyiségi meghatározására alkalmas.

5. Az amfoter magnetit nanorészecskék potenciometriás sav-bázis titrálással meghatározott zérustöltés pontjának (PZC) megfelelő pH $7,9 \pm 0,1$ az egyensúlyi közeg fogyasztásával korrigált, a felületi töltéssel arányos nettó felületi protontöbblet pH-függvények alapján. Savas tartományban a magnetit felület pozitív (Fe-OH_2^+), míg a PZC-nél magasabb pH-kon negatív (Fe-O^-) töltéseket hordoz. A zéta-potenciál méréssel meghatározott izoelektromos pont (IEP) pH-ja ~ 8 egyezésben a PZC-vel. Dinamikus fényszórás mérésekkel bizonyítottam, hogy híg vizes rendszerekben a töltésviszonyoknak megfelelően a magnetit részecskék pH ~ 8 körül aggregálódnak, ettől távolabbi pH-kon a szol stabil. Ezzel teljes egyezésben a tömény szuszpenziók reológiai vizsgálatai szerint a stabil rendszerek newton-i viselkedést mutatnak (a részecskék közötti taszítás miatt nincs szerkezetképzés), míg az aggregálódott minták a kialakuló részecskehálózat eredményeként plasztikussá válnak.
6. A huminsavak magnetiten lejátszódó adszorpcióját a pH csökkenése és az ionerősség növelése elősegíti, melyben a vas-oxid nagy affinitású partnerként vesz részt. A humátok magnetiten történő megkötődése a magnetit PZC-jének megfelelő illetve annál magasabb pH-kon főként felületi ligandumcsere folyamatok eredménye, ám a PZC-nél savasabb pH-kon a pozitív töltésű vas-oxid felület és a humátanionok közötti elektrosztatikus vonzás nagyban hozzájárul az adszorpcióhoz. A huminsavak töltéssel rendelkező oxidfelületen lejátszódó megkötődése tehát kémiai és elektrosztatikai jelleget egyaránt mutat. A kinetikai vizsgálatok bizonyították, hogy a huminsavak megkötődése igen gyors, az összemérést követően már két óra elteltével kialakul az adszorpciós egyensúly.
7. A HPLC-SEC vizsgálatok, az UV-látható és a fluoreszcencia spektrumok alapján kimutattam, hogy az adszorpció nagy affinitású szakaszánál kisebb felületi borítottságok esetén minden jelenlévő huminsav molekula megkötődik a magnetit részecskék felületén, ám a

kiindulási koncentráció növelésével a kisebb méretű, funkciócsoportokban gazdagabb huminsav molekulák adszorbeálódnak kedvezményezetten, nem érvényesül a polimeradszorpcióban általános méretpreferencia. A kinetikai vizsgálatok igazolták, hogy az adszorpciós egyensúly kialakulását követően nem történik változás (kiszorítás, helyettesítés) az adszorpciós rétegben.

8. Az ICP mérések bizonyították, hogy a huminsavak adszorpciója során lejátszódó ligandumcsere folyamatok következményeként a szilárd mátrixból vas-ionok kerülnek a folyadékfázisba növekvő mennyiségben a huminsav koncentráció növekedésével. Az adszorpciós felülűzők és a különböző mennyiségben vas-ionokat is tartalmazó huminsav-oldatok UV-látható spektrumai alapján számított specifikus abszorbancia ($SUVA_{254}$) illetve E_3/E_4 és E_4/E_6 arányok értékeinek továbbá fluoreszcencia emissziójának összehasonlítása igazolta, hogy a huminsavak adszorpciója során a kémiai jellemzők ill. méret szerinti fracionálódás és a vas-ionok magnetitből humát hatására történő kioldódása párhuzamosan, egymástól külön nem választhatóan zajlik le.
9. Bizonyítottam, hogy az adszorbeálódott polianionos humát mennyiségétől függően módosította a magnetit felületi töltéstulajdonságait. A huminsav koncentrációjának növekedésével részlegesen vagy teljesen beborította a vas-oxid részecskéket, ennek megfelelően a magnetit PZC-nél alacsonyabb pH-kon pozitív töltéseit semlegesíti, vagy áttölti annak felületét. Az oxid felületen megmaradó pozitív töltések létét illetve a részecske töltés negatívvá válását elektrokinetikai mérésekkel igazoltam. Kimutattam, hogy a részecske töltés alakulásával összhangban, a humáttal különböző mértékben fedett magnetit nanorészecskék aggregációs viselkedése a huminsavak jelenlétében a szerves anyag mennyiségétől függően jelentősen megváltozik. A hozzáadott polianionok mennyiségét növelve az aggregációs zóna a töltésátfordulás (IEP) pH-jának megfelelően egyre kisebb értékek felé tolódik el. Nyomnyi mennyiségű huminsav jelenlétében a magnetit nanorészecskék felületén a részleges borítás eredményeként kialakuló pozitív és negatív töltésű foltok közötti elektrosztatikus vonzás a minta destabilizálást okozza, azaz elősegíti a magnetit részecskék aggregációját. Az adszorpciós kapacitásnál nagyobb mennyiségű huminsavat tartalmazó mintákban a humáttal borított részecskékre kapott megnövekedett átlagos méret azt mutatja, hogy a szerves anyag nemcsak elektrosztatikusan, hanem sztérikusan is stabilizálja a vas-oxid nanorészecskéket. A magnetit szolok pH

stabilitása és elektrolit-tűrőképessége ezekben az esetekben a kombinált elektro-sztérikus stabilizálásnak köszönhetően jelentősen megnövekedett.

Gyakorlati alkalmazási lehetőségek

1. A huminsavak és a CTA⁺-ionok között lejátszódó ionpár képződés különböző ionerősségű rendszerekben ionszelektív-elektroddal történő követése a természetes mintákban található oldott humuszanyagok kvantitatív meghatározása a disszociált funkció csoportok mennyiségének mérése alapján (a minta eredetétől függően szűrés, hígítás, sóhozzáadás, stb. szükséges).
2. Az ivóvizekben előforduló huminsav klórozás előtti eltávolítása kombinált adszorpciós-mágneses szeparációs módszerrel (a pH, az ionerősség és a szükséges magnetit mennyisége az adszorpciós izotermák nagy affinitású kezdeti szakaszának adatai alapján tervezhető).
3. A stabilizált rendszerek összetételét (pH, ionerősség, magnetit ill. huminsav minőség és mennyiség) figyelembe véve új típusú, fiziológiás körülmények között is jó stabilitású vizes mágneses folyadékok előállítása.

Tudományos közlemények

Az értekezés témájában megjelent dolgozatok:

Folyóiratban:

1. Tombác E*, Csanaky C, **Illés E**: Polydisperse fractal aggregate formation in clay mineral and iron oxide suspensions, pH and ionic strength dependence, *Colloid and Polym Sci.* 279:484-492 (2001)
IF₂₀₀₁: **1,186**
2. **Erzsébet Illés***, Etelka Tombác: The role of variable surface charge and surface complexation in the adsorption of humic acid on magnetite, *Coll. Surf. A.* 230:99-109 (2003)
IF₂₀₀₃: **1,440**
3. Etelka Tombác*, Zsuzsanna Libor, **Erzsébet Illés**, Andrea Majzik and Erwin Klumpp: The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles, *Org. Geochem.* 35:257-267 (2004)
IF₂₀₀₃: **1,712**
4. **Erzsébet Illés***, Etelka Tombác (2005) The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* (revízió alatt)
IF₂₀₀₃: **1,582**
ΣIF: **5,92**

Gyűjteményes kötetben:

1. **E. Illés***, E. Tombác: *Effect of Humic Acid Adsorption on the Aggregation of Magnetite*, in E.A. Ghabbour and G. Davies (eds.) Proc. 20th International Conference of International Humic Substances Society, Boston, USA, 408-411. old. (2002)
2. E. Tombác*, Zs. Libor **E. Illés**, and E. Klumpp: *A particular role of surface hydroxyls and complexation by humic acids*, in E.A. Ghabbour and G. Davies (eds.) Proc. 20th International Conference of International Humic Substances Society, Boston, USA, 172-175. old. (2002)
3. E. Illés, E. Tombác: *New analytical method for pH-dependent charge determination of humic acids and its potential use in dissolved organic matter (DOM) analysis*, 3rd International Conference on "Interfaces Against Pollution" (IAP2004), Jülich (Németország) 2004. május 24-27. Előadások összefoglalói p. P7

4. **E. Illés***, E. Tombácz: *Adsorptive fractionation of humic acids by magnetite*, in Humic Substances and Soil and Water Environment (Eds. L. Martin-Neto et al.) Proc. 12th International Conference of International Humic Substances Society, Embrapa, Sao Paolo, Brazilia, 77-79.old. (2004)
5. E. Tombácz, E. Illés, A. Majzik: *Humic acid adsorption on oxides: a meaningful comparison of data* in Humic Substances and Soil and Water Environment (Eds. L. Martin-Neto et al.) Proc. 12th International Conference of International Humic Substances Society, Embrapa, Sao Paolo, Brazilia, 52-54.old. (2004)

Az értekezés témájához közvetlenül nem kapcsolódó dolgozatok:

1. I. Dékány*, T. Szabó, E. Tombácz, **E. Illés** (2005) Enhanced Acidity and pH-dependent Surface Charge Characterization of Successively Oxidized Graphite Oxides, *Carbon* (közlésre benyújtva)

IF₂₀₀₃: **3,12**

Mindösszesen:

ΣIF: 9,04

Konferencia szereplések (előadások, poszterek):

1. **Illés Erzsébet**
Humát adszorpciója magnetit nanorészecskéken és hatása a felületi töltéstulajdonságokra
XXV. OTDK, Kémia és Vegyipari Szekció
Gödöllő, 2001. április 10-11. (szóbeli előadás) Abstr. p. 165.
2. **Illés Erzsébet**, Tombác Etelka
Huminsav adszorpciójának hatása magnetit nanorészecskék aggregációjára
Kémiai Előadói Napok, Nívódíjas Szekció
Szeged, 2001. november 29-31. (szóbeli előadás) Abstr. p. 39.
3. **Illés Erzsébet**
Huminsav pH- és ionerősséggfüggő kölcsönhatása magnetit nanorészecskékkel
VIII. Országos Felsőoktatási Környezettudományi Diákkonferencia,
Környezeti kémia Szekció
Veszprém, 2002. március 26-28. (szóbeli előadás) Abstr. p. 113.
4. **E. Illés**, E. Tombác
Stabilization of Magnetite Nanoparticles by Polyanion Adsorption
Conference on Interfaces Against Pollutions
Miskolc, 2002. május 27-29. (poszter) Abstr. p. 119.
5. **Tombác Etelka**, Márk Csaba, **Illés Erzsébet**, Libor Zsuzsanna
Effect of Some Environmental Relevant Organic Complexants on the Surface Charge and the interactions of Clay Mineral and Metal Oxide Particles
Conference on Interfaces Against Pollutions
Miskolc, 2002. május 27-29. (szóbeli előadás) Abstr. p. 71.
6. **Illés Erzsébet**, Tombác Etelka
Effect of Humic Acid Adsorption on the Aggregation of Magnetite
20th Anniversary Conference of IHSS
Boston, 2002. július 21-26. (R. Malcolm díjas előadás,) Abstr. p. 408.
7. **Etelka Tombác**, Zsuzsanna Libor **Erzsébet Illés**, Erwin Klumpp
A particular role of surface hydroxyls and complexation by humic acids
20th Anniversary Conference of IHSS
Boston, 2002. július 21-26. (poszter) Abstr. p. 172.

8. **E. Illés**, E. Tombác
Acidic functionality of humic substances: dissociation, surface charging and complexation
8. Kolloidkémiai Konferencia
Keszthely, 2002. szeptember 18-20, (poszter) Abstr. p. 84.
9. **Erzsébet Illés** and Etelka Tombác
pH-dependent behavior of colloid magnets in aqueous medium
11th International Conference on Surface and Colloid Science
Iguassu Falls (Brazilia), 2003. szeptember 15-19. (poszter) Abstr. p. 282.
10. **Erzsébet Illés**, Etelka Tombác
Adsorptive fractionation of humic acids by magnetite
12th Conference of IHSS
Sao Paolo (Brazilia), 2004. július 25-30. (poszter) Abstr. p. 49.
11. Etelka Tombác*, **Erzsébet Illés**, Andrea Majzik
Humic acid adsorption on oxides: a meaningful comparison of data
12th Conference of IHSS
Sao Paolo (Brazilia), 2004. július 25-30. (szóbeli előadás) Abstr. p. 27.
12. **Tombác Etelka**, **Illés Erzsébet**
Colloidal stability of magnetite nanoparticles in aqueous medium
10th International Conference of Magnetic Fluids
Guarujá (Brazilia), 2004. augusztus 2-6. (szóbeli előadás) Abstr. p. 197.
13. **Erzsébet Illés**, Etelka Tombác
Huminsavak adszorptív frakcionálódása magnetiten
IHSS Magyar Tagozat 3. ülése
Budapest, 2004. október 28. (szóbeli előadás)
14. **Erzsébet Illés**, Etelka Tombác
Huminsavak és magnetit nanorészecskék kölcsönhatása: a talajoktól a mágneses folyadékokig
MTA Kolloidkémiai és Anyagtudományi Munkabizottság ülése
Mátrafüred, 2005. május 19-20. (szóbeli előadás, a PhD munka előzetes bemutatása)