



CYCLOLAB

Cyclodextrin Research & Development Laboratory Ltd.
Mail address: Budapest, P.O.Box 435, H-1525 Hungary
Location: Illatos út 7., Budapest, H-1097-Hungary
TEL: (361) 347-60-60 or -70, FAX: (361) 347-60-68
E-mail: cyclolab@cyclolab.hu
Homepage: www.cyclolab.hu

A 3D ball-and-stick model of a cyclodextrin molecule, showing a toroidal (donut-shaped) structure composed of multiple glucose units. The atoms are represented by colored spheres: purple for oxygen, yellow for carbon, cyan for hydrogen, and orange for other atoms.

**SZABADFÖLDI TECHNOLÓGIÁK LABORATÓRIUMI
MEGALAPOZÁSA**

TRIKLÓRETELÉN KÖLCSÖNHATÁSA CIKLODEXTRINEKKEL

NKFP-3/020/2005


MOKKA

III/4b-6b

Készítették: Balogh Klára, Dr. Fenyvesi Éva

Ellenőrizte: Dr. Sente Lajos

2007. szeptember 15.


	Szabadföldi technológiák laboratóriumi megalapozása Triklóretilén kölcsönhatása ciklodextrinekkel	Report No: CYL III/4b-6b
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2007. 09. 15.
		Page : 2 of 12

TARTALOM

Bevezetés	3
2. Kísérleti rész	3
2.1. Felhasznált anyagok.....	3
2.2. TCE illékonyság mérés gőztéranalízissel	3
2.3. TCE oldékonyság mérése.....	5
3. Eredmények	5
3.1. TCE oldékonyságának változása	5
3.2. TCE illékonyságának változása	8

Összefoglalás

A tervezett remediációs technológiák laboratóriumi megalapozására megvizsgáltuk hogyan befolyásolja a ciklodextrinek és tenzidek jelenléte a triklóretilén oldékonyságát és illékonyságát. Tapasztalataink szerint mind a hidroxipropil-, mind a random metil-béta-ciklodextrin (HPBCD és RAMEB), mind pedig a biológiailag lebomló tenzid (TWEEN 85) jelenlétében nő az oldékonyság és csökken az illékonyság. Az előbbi folyamat kedvezően felhasználható a remediáció intenzifikálására, az utóbbi viszont ronthatja a kiszivattyúzott talajvíz sztrippelésének hatásfokát. A ciklodextrinek alkalmazásakor ez a nem kívánatos hatás csak kis mértékű, és nem keletkezik technológiai nehézségeket okozó emulzió, mint a tenzid esetében.

	Szabadszabványok laboratóriumi megalapozása Triklóretilén kölcsönhatása ciklodextrinokkal	Report No: CYL III/4b-6b
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2007. 09. 15.
		Page : 3 of 12

Bevezetés

A mezőlaki kísérleti terület klórozott szénhidrogénnel szennyezett. A fő szennyező komponens a triklóretilén. Kisebb koncentrációban magasabban és alacsonyabban klórozott etilén és etán is megtalálható.

A technológiatervezést megelőző laboratóriumi kísérleteink során vizsgáltuk a triklóretilén oldékonyságának változását növelve a ciklodextrin (hidroxipropilezett β -ciklodextrin, HPBCD és random metilezett β -ciklodextrin, RAMEB) ill. tenzid (TWEEN85) koncentrációt. Ezen kívül tanulmányoztuk a triklóretilén (trichloroethylene, TCE) illékonyságának változását különböző ciklodextrinek, mint a β -ciklodextrin, a RAMEB és HPBCD valamint egy biológiailag lebomló tenzid, TWEEN 85 jelenlétében.

Az illékonyság változását gőztérrelvizsgálattal, az oldékonyság változását a vizes fázis gázkromatográfiás analízisével határoztuk meg.

2. Kísérleti rész

2.1. Felhasznált anyagok

BCD: β -ciklodextrin (CYL/2225)

HPBCD: Hidroxipropil β -ciklodextrin (CYL 2278)

RAMEB: Random metilezett β -ciklodextrin (CYL 1859)


TWEEN 85: Polioxietilén-szorbitán-monooleát

A ciklodextrinek a Wacker Chemie (München, Németország) és a CycloLab (Budapest, Magyarország) termékei, a Tween 85 Fluka-vegyszer.

2.2. TCE illékonyság mérés gőztérrelvizsgálattal

Kísérlet menete:

TCE oldat: kb 50 mg triklóretilént mértünk be pontosan egy 2 ml-es dimetil-formamidot (DMF-et) tartalmazó mérőlombikba, majd DMF-fel jelre állítottuk. Ebből az oldatból 100 μ l-t meghígítunk 5 ml-re DMF-fel.

	Szabadföldi technológiák laboratóriumi megalapozása Triklóretilén kölcsönhatása ciklodextrinekkel	Report No: CYL III/4b-6b
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2007. 09. 15.
		Page : 4 of 12

Minták készítése: A HS-edénybe HPBCD-ből és RAMEB-ből rendre bemértünk 50/100/150/200/250 mg-ot, BCD-ből 25/37,5/50/62,5/75 mg-ot, hozzámértünk 5 ml desztillált vizet (MilliQ) és 100 µl-t az elkészített TCE oldatból.

TWEEN 85 oldat: 0,5 g TWEEN 85-t oldottunk fel 100 ml desztillált vízben.

Minták készítése: a HS-edénybe rendre bemértünk 1/2/3/4/5 ml TWEEN 85 oldatot, majd 4/3/2/1/0 ml desztillált vizet és ehhez hozzámértünk 100 µl-t az elkészített TCE oldatból.

Az edényeket jól lezártuk, a mintákat 60 percig 40°C-on termosztáltuk, majd 45°-os tüvel a gőztérből 2 ml-t injektáltunk a gázkromatográfba.

Kromatográfias körülmények:

Gázkromatográf: Shimadzu GC-17A
 Detektor: Lángionizációs detektor (FID)
 Injektor: Shimadzu AOC-5000 automata injektor

Gázok:

Vivőgáz: Hélium (99,999 %)
 Segédgázok: Nitrogén (99,999%)
 Szintetikus levegő (99,999%)
 Hidrogén (Whatman Hidrogén generátorból)

Oszlop: Rtx-624 (30m x 0,32mm x 1,8µm)


Hőfokprogram: A kolonnát 60°C-on tartjuk 10 percig, majd 220°C-ra fűtjük 40°C/min-es felfűtési sebességgel, ezen a hőmérsékleten tartjuk 1 percig.

Injektor hőmérséklete: 200°C

Detektor hőmérséklete: 220°C

Split arány 10:1

Lineáris áramlási sebesség: 32 cm/sec

	Szabadföldi technológiák laboratóriumi megalapozása Triklóretilén kölcsönhatása ciklodextrinekkal	Report No: CYL III/4b-6b
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2007. 09. 15.
		Page : 5 of 12

2.3. TCE oldékonyság mérése

Kísérlet menete:

5 ml 0/2/4/6/8/10 m/m%-os RAMEB és HPBCD oldatokhoz, valamint 0,1/0,2/0,3/0,4/0,5 m/m%-os TWEEN 85 oldatokhoz 100 µl triklóretilént mértünk, az edényeket lezártuk, 2 órán át mágneses keverővel kevertettük. A kevertetés után a mintákat egy éjszakán át állni hagytuk, majd másnap a vizes fázisból mintát vettünk, melyet DMF-fel százszorosára hígítottunk. A kapott oldatot gázkromatográfiásan vizsgáltuk.

A kromatográfiás körülmények megegyeznek a gőztéranalízises módszernél leírt körülményekkel, eltérés csak az injektálás módjában van. Itt folyadékinjektálást alkalmaztunk, az injektált térfogat: 2 µl.

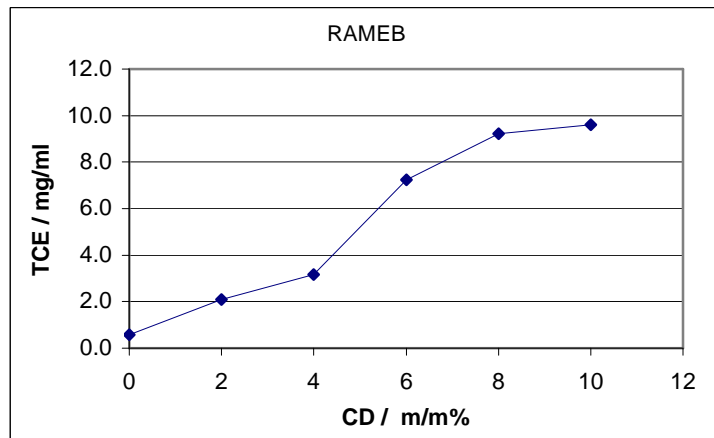
3. Eredmények

3.1. TCE oldékonyságának változása

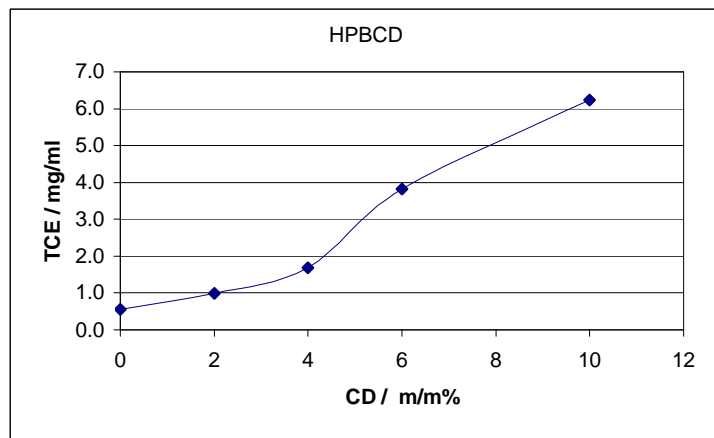
Növekvő szolubilizálószer-koncentrációjú vizes oldatokban kevertetve a triklóretilént, megmértük az oldatok TCE koncentrációját gázkromatográfiával.

Míg a CD oldatokban tisztán oldódott a TCE, a TWEEN 85-öt tartalmazó minták mind tejszerűek lettek a kevertetés után. Mivel 24 óra után sem tisztultak ki, centrifugálással próbáltuk megtörni az emulziót (2 x 20 min, 4000 s⁻¹). Ekkor a felső fázis valamennyire kitisztult, ebből tudtunk mintát venni.

A 1.-3. ábrák mutatják az egyes ciklodextrinek és a tenzid hatását a feloldott TCE-koncentrációra. Az izotermák A-típusúak: növekvő CD-koncentrációval nő a feloldott TCE koncentrációja: 10%-os RAMEB-oldatban 9,6 mg/ml, 10%-os HPBCD-oldatban 6,62 mg/ml TCE-koncentrációt mértünk, ami 16-szoros és 11-szeres oldékonyságnövekedést jelent a CD nélküli oldatokhoz képest. Hasonló eredményre jutottak Wang és Brusseau [1], akik 7-szeres oldékonyságnövekedést publikáltak 10%-os HPBCD oldattal, valamint Shirin és mtsai [2] valamint Boving és mtsai [3], akik 5,5-szeres oldékonyságnövekedésről számolnak be.

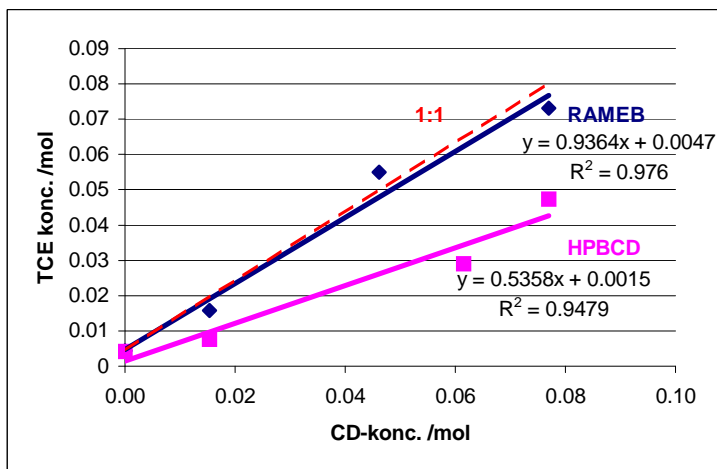


1. ábra TCE oldékonysági izoterma szobahőmérsékleten vizes RAMEB-oldatokban



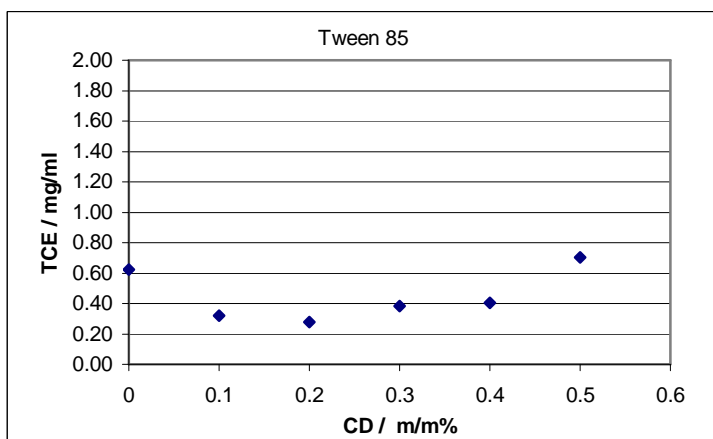
2. ábra TCE oldékonysági izoterma szobahőmérsékleten vizes HPBCD-oldatokban

A 3. ábrán a koncentrációkat mol/l-ben fejeztük ki és feltüntettük az 1:1 molarányú komplex képződésének megfelelő egyenest is. Láthatjuk, hogy RAMEB oldatokban megközelíti a molarány az ideális 1:1 értékét. Az egyenesek tengelymetszetéből és meredekségéből számított komplex asszociációs állandók: $3,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ RAMEB és $0,77 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ HPBCD esetén.



3. ábra A TCE oldékonysága RAMEB- és HPBCD-oldatokban

A tenzid micellaképződéssel old csupán: az emulzió feletti tiszta fázisban nem nő az oldott TCE-koncentráció (4. ábra).



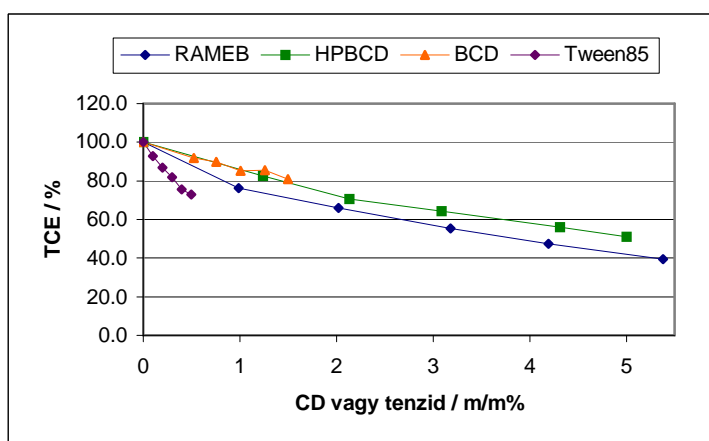
4. ábra TCE oldékonysága szobahőmérsékleten TWEEN-85 tenziddel készült emulzió feletti tiszta fázisban

Ugyan a tenzid lényegesen több triklóretilént képes emulgeálni, mint a RAMEB feloldani, de az emulzió technikai problémákat okozhat a szabadszíri kísérlet során.

3.2. TCE illékonyságának változása

Az oldékonyság növelés mellett a szolubilizálás következtében csökken a TCE illékonysága. Az 5. ábra mutatja, hogyan változik a gőztérbe jutott TCE koncentrációja a CD vagy a tenzid koncentrációjának függvényében.

Láthatjuk, hogy a vizsgált ciklodextrinek között a RAMEB a legerősebb komplexképző, a BCD és a HPBCD közel azonos mértékben gátolják a TCE elpárolgását (a BCD hatásának alacsony oldhatósága szab határt). A TWEEN 85 a ciklodextrineknel jóval hatékonyabban csökkenti az illékonyságot.



5. ábra A gőztérbe jutott triklóretilén koncentrációja a szolubilizálószer nem tartalmazó tiszta vizes rendszerhez képest 40 °C-on

A ciklodextrines komplexképzés következtében lecsökken az illékony anyagok koncentrációja az oldat feletti gőztérben, mert a szabad (nem komplexált) oldott anyag koncentrációja (c_{aq}) van egyensúlyban a gőzfázisba került anyag koncentrációjával (c_v) a Henry törvény szerint:

$$H = \frac{c_v}{c_{aq}} = \frac{n_v / V_v}{n_{aq} / V_{aq}} \quad \text{Eq.1}$$

ahol H a Henry állandó, n_{aq} és n_v az oldott és a gőztérbe került mólok száma, V_{aq} és V_v pedig az oldat és gőzfázis térfogata (esetünkben 5 ml és 15 ml).

A komplexképződés tehát a látszólagos Henry állandó csökkenését jelenti [4].

Állandó bemért TCE mennyiséget alkalmazva az összes TCE móljainak száma (n_T) a CD nélküli esetben az oldott ($n_{aq,0}$) és a gőztérbe került ($n_{v,0}$), CD jelenlétében pedig az oldott szabad ($n_{aq,1}$), a komplexbe zárt (n_{comp}) és a gőztérbe került ($n_{v,1}$) mólok száma együtt.

$$n_T = n_{aq,0} + n_{v,0} = n_{aq,1} + n_{comp} + n_{v,1} \quad \text{Eq.2}$$

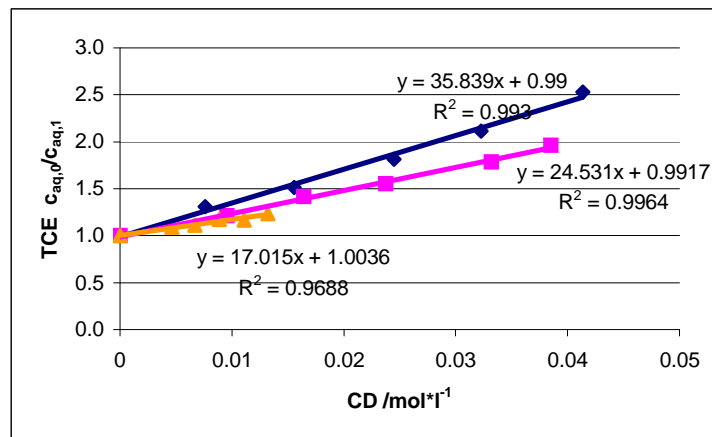
A komplexképződés asszociációs állandója (K):

$$K = \frac{c_{comp}}{c_{aq}c_{CD}} = \frac{1}{c_{CD}} \frac{(n_T - n_{aq,1} - n_{v,1})/V_{aq}}{n_{aq,1}/V_{aq,1}} = \frac{1}{c_{CD}} \left(\frac{n_T}{n_{aq,1}} - 1 - 3H \right) \quad \text{Eq.3}$$

ezt az egyenletet átalakíva kapjuk:

$$\frac{n_{aq,0}}{n_{aq,1}} = \frac{c_{aq,0}}{c_{aq,1}} = 1 + \frac{K}{1 + 3H} c_{CD} \quad \text{Eq.4}$$

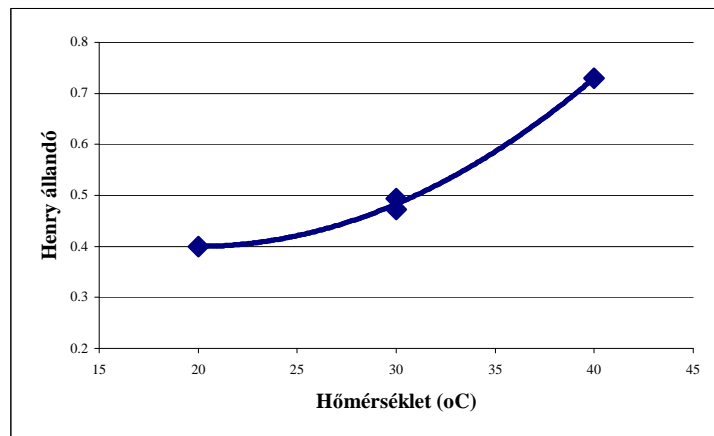
Ha ábrázoljuk a CD nélkül és a CD jelenlétében mért koncentráció arányát (ami megegyezik a kromatogramokon a területek arányával) a CD-koncentráció függvényében, az egyenesek meredekségéből a Henry konstans ismeretében a TCE-CD komplex asszociációs állandója számítható (6. ábra).



6. ábra A CD nélkül és CD jelenlétében mért területarányok a CD-koncentráció függvényében

A felállított modellünk helyességét bizonyítja, hogy az egyenesek tengelymetszete valóban 0,99-1,00.

A Henry állandó függ a hőmérséklettől (7. ábra): 20 °C-on 0,40 [5], 30 °C-on 0,494 [6], 0,472 [7], 40 °C-on 0,73 [8] értékeket találtunk az irodalomban.




7. ábra A TCE Henry állandója a hőmérséklet függvényében

A 40 °C-on érvényes $H = 0,73$ értékkel számított komplex asszociációs állandókat az 1. táblázatban tüntettük fel.

1. táblázat Az illékonyág adatokból számított komplex asszociációs állandók K (M^{-1})

	saját mérés 40°C-on	Yang [9] 25°C-on	Kashiyama [4] 40°C-on
RAMEB	6,91	136	
HPBCD	4,73	119	1,69
BCD	3,27		

Az 1. táblázat adatai azt mutatják, hogy egyrészt nagyon eltérnek az irodalomban közölt asszociációs állandók értékei, noha ugyanazzal a technikával (gőztéranalízissel) határozták meg ezeket, másrészt a saját mérési eredmények alapján számított értékek a kettő közé esnek. A koreai kutatók eredményeit tartjuk bizonytalanabbnak, mert nem közlik, hogy milyen


	Szabadsföldi technológiák laboratóriumi megalapozása Triklóretilén kölcsönhatása ciklodextrinekkel	Report No: CYL III/4b-6b
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2007. 09. 15.
		Page : 11 of 12

Henry állandóval számoltak. Észre kell vennünk azt is, hogy nagyságrendileg eltérnek az oldékonyság és az illékonyság változása alapján meghatározott állandók. Ez az utóbbi megfigyelés összhangban van számos korábban már publikált következtetéssel, miszerint csak az azonos módszerrel meghatározott asszociációs állandók hasonlíthatók össze [10].

A mezőlaki TCE-vel szennyezett terület remediációjával kapcsolatban fontos megfigyelés, hogy a szolubilizálószeres csökkentik a TCE illékonyságát, tehát a sztrippelés hatásfokát. Kashiyama és Boving szerint [4] a hőmérséklet növelésével a komplex asszociációs állandója nő (60 °C-on kb 2-szeres a 20 °C-on mérthez képest), emiatt a technológia hőmérsékletén kisebb illékonyság-csökkentő hatásra számíthatunk (a 20 °C-on meghatározott asszociációs állandó $1,11 \text{ M}^{-1}$). Ebből arra következtethetünk, hogy 20 °C-on kb. 30%-kal kisebb illékonyság-csökkentő hatással kell számolnunk, mint 40 °C-on, ami 1%-os RAMEB-oldat esetén kb. 16%-kal kisebb illékonyságot jelent, mint CD nélkül.

Amerikai kutatók laboratóriumi sztrippelő berendezéssel vizsgálták a HPBCD-vel ill. RAMEB-bel szolubilizált TCE oldatok viselkedését. Megállapították, hogy a CD-oldatok esetén a szükséges tartózkodási idő a légáram sebességétől függően megközelítette a CD nélküli oldatokét [11].

Fontos felhívni a figyelmet arra, hogy a tenzidek micellaképződés közben oldják a szerves halogénezett oldószereket. A már kis tenzid-koncentrációnál keletkező tejszerű emulzió a technológia során nehezen kezelhető. Az illékonyság-csökkenés (a sztrippelhetőség romlása) is lényegesen nagyobb mértékű a tenzidekkel, mint a ciklodextrinek esetén.

	Szabadföldi technológiák laboratóriumi megalapozása Triklóretilén kölcsönhatása ciklodextrinekkal	Report No: CYL III/4b-6b
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2007. 09. 15.
		Page : 12 of 12

Irodalomjegyzék

- 1 Wang, X.; Brusseau, M. L. (1993) Solubilization of some low-polarity organic compounds by hydroxypropyl-.beta.-cyclodextrin. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2821-5 (119:233389)
- 2 Shirin, S.; Buncel, E.; vanLoon, G. W. (2005) Enhanced solubilization of organic pollutants through complexation by cyclodextrins. *Environmental Chemistry*, 569-583 (143:352490)
- 3 Boving, T. B.; Wang, X.; Brusseau, M. L. (1999) Cyclodextrin-Enhanced Solubilization and Removal of Residual-Phase Chlorinated Solvents from Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* 33, 764-770
- 4 Kashiyama, N., Boving, B. (2004) Hindered gas phase partitioning of trichloroethylene from aqueous cyclodextrin systems: implications for treatment and analysis. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4439-4444,
- 5 Munz, C.H., and P.V. Roberts (1987) Air-water phase equilibria of volatile organic solutes. *J. Am. Water Works Assoc.* 79:62-69.
- 6 Gossett J. M. (1987) Measurement of Henry's law constants for C₁ and C₂ chlorinated hydrocarbons. *Environ Sci Technol.* 21, 202-208.
- 7 Weber, W. J., Jr., and F. A. DiGiano (1996) Process dynamics in environmental systems. John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y.
- 8 Carverter, M. D., Gierke, J.S., Siegrist, R.L., West, O.R. (1994) Vapor Phase VOC Transport in Physically-Mixed Clay Soils. www.osti.gov/bridge/servlets/purl/10182862-86glWz/native/10182862.pdf
- 9 Yang, J.S., Baek, K., Kwon, T.S., Yang, J.W. (2006) Competitive immobilization of multiple component chlorinated solvents by cyclodextrin derivatives. *J. Hazard. Mater.*, B137, 166-1869,
- 10 Connors, K. A. (1996) Measurement of cyclodextrin complex stability constants. *Compr. Supramol. Chem.* (1996), Volume 3, 205-241. Editor(s): Szejtli, Jozsef; Osa, Tetsuo. Publisher: Elsevier, Oxford, UK.
- 11 Boving, T.; Wang, X.; Brusseau, M. L. (1998) Use of cyclodextrins for the remediation of solvent contaminated porous media. *IAHS Publ.* (1998), 250(Groundwater Quality: Remediation and Protection), 437-440 (130:85645)