

ALKALMAZOTT KÉMIA I.

LABORATÓRIUMI GYAKORLAT

Készült: Pécsi Tudományegyetem Természettudományi Karának

Vegyész szakos hallgatói számára

PTE Kémiai Intézet, Szervetlen Kémia Tanszék

Összeállította: Dr. Cséfalvay Edit okl. környezetmérnök

Egyetemi jegyzet

2013

Módosítva 2018. szeptember

Tartalomjegyzék

1. Biomassza feldolgozás: növényi hulladékanyagok vizsgálata	4
1.1 <i>Elméleti bevezető</i>	4
1.1.1 Cellulóz, hemicellulóz, lignin	4
1.1.2 A növényi hulladékanyagok szerves vegyipari felhasználása	6
1.1.3 Növényanalitikai módszerek	7
1.2 <i>Gyakorlati munka</i>	7
1.2.1 A nedvességtartalom meghatározása	7
1.2.2 A cellulóztartalom meghatározása	7
1.2.3 Cellulóz-acetát fólia előállítása	8
2. Biodízel előállítása növényi olajból	11
2.1 <i>Elméleti bevezető</i>	11
2.1.1 A biodízel és gázolaj összehasonlítása	12
2.1.2 Reakció	12
2.2 <i>Gyakorlati munka</i>	13
2.2.1 Átészterezés	13
2.2.2 Viskozitás mérés	14
3. Vízkezelés: ioncsere vizsgálata szakaszos rendszerben	16
3.1 <i>Elméleti bevezető</i>	16
3.1.1 Ioncsere egyensúly	16
3.1.2 Az ioncsere kinetikája	17
3.2 <i>Gyakorlati munka</i>	17
3.2.1 Na ⁺ ionok eltávolítása oldatból H ⁺ alapú ioncserélő gyanta segítségével	17
3.2.2 A lángfotométer megismerése	18
4. Szennyvizek derítése	20
4.1 <i>Elméleti bevezető</i>	20
4.1.1 Lebegőanyag tartalom eltávolítása	20
4.1.2 Eljárások	21
4.1.3 A szennyvízminta zavarosságának meghatározása	22
4.2 <i>Gyakorlati munka</i>	22
5. A biotechnológia egyik alapfolyamata: élesztő szaporítása	25
5.1 <i>Elméleti bevezető</i>	25
5.1.1 A mikrobák szaporodása	26
5.1.2 Optikai denzitás	26
5.2 <i>Gyakorlati munka</i>	27
5.2.1 Cukortartalmú tápközeg készítése	27
5.2.2 A Bürker-kamrás sejtszámlálás menete	27
6. Adipinsav előállítása	30
6.1 <i>Elméleti bevezető</i>	30
6.1.1 Kitekintés: adipinsav „zöldkémiai” előállítása	30
6.1.2 Reakcióegyenlet	30
6.2 <i>Gyakorlati munka</i>	31
7. Keményítő izolálása mezőgazdasági/élelmiszeripari alapanyagból	33
7.1 <i>Elméleti bevezető</i>	33
7.1.1 A keményítő és gyártása	33
7.1.2 A keményítő tulajdonságai	33

7.1.3 Melléktermékek hasznosítása	34
7.2 <i>Gyakorlati munka</i>	34
7.2.1 A burgonyakeményítő kinyerése	34
7.2.2 Mikroszkópos vizsgálat	36
8. Keményítő hidrolízise	39
8.1 <i>Elméleti bevezető</i>	39
8.1.1 A keményítőtől előállítható főbb termékek	39
8.2 <i>Gyakorlati munka</i>	41
Felhasznált irodalom	44

1. BIOMASSZA FELDOLGOZÁS: NÖVÉNYI HULLADÉKANYAGOK VIZSGÁLATA

1.1 Elméleti bevezető

A biomassza minél szélesebb körben történő felhasználása kulcsfontosságú mind az energiatermelés, mind pedig a **biofinomító** koncepció alkalmazásának szempontjából. A biofinomító elve, hogy a kőolaj finomítóhoz hasonlóan a biomassza minden egyes szén atomját feldolgozzuk, így a feldolgozás során keletkező hulladékokat is, és azokból vagy energiát, vagy valamilyen terméket (akár vegyipari alapanyagot) állítsunk elő.

A gyakorlat célja a biofinomító koncepcióhoz köthető: növényi hulladék anyagok összetételének vizsgálata és hulladékból termék előállítás.

Az Európai Unió az energianövényeken kívül három kategóriába sorolja a potenciális biomassza alapanyagokat¹:

1. Agricultural residues: mezőgazdasági maradványok/hulladékanyagok: pl. kukoricacsutka, gabonafélék szalmája, napraforgóhéj, rizshéj, illetve trágya.
2. Forestry residues: erdőgazdálkodási maradványok/hulladékanyagok, vagyis fahulladékok pl. gallyak, fakéreg, faforgács, fűrészpor.
3. Food waste: Az emberek ételmezéséből visszamaradt hulladékanyagok, köztük ételmaradék, ételkészítés maradványai, illetve az ételmaradékok.

Ezen hulladékanyagok legnagyobb részét adott víztartalom mellett a növények vázanyagai (sejtfal-komponensei) alkotják, amelyek közül ipari szempontból a cellulóz, a hemicellulóz és a lignin fontosak. A vázanyagok mellett kisebb mennyiségben egyéb anyagok is megtalálhatók a növényi hulladékokban (pl. sók, olajok), amelyeket rendszerint ki lehet vonni az anyagból valamilyen oldószerrel (vízzel vagy szerves oldószerekkel), ezért ezek összességét extraktanyagnak szokták nevezni.

1. 1 Táblázat Mezőgazdasági hulladékok jellemző lignocellulóz tartalma szárazanyag-tartalomra vonatkoztatva²

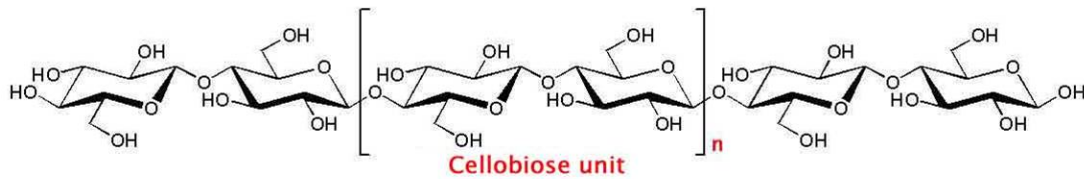
Mezőgazdasági hulladékok	Cellulóz (m/m%)	Hemicellulóz (m/m%)	Lignin (m/m%)
Kemény fa törzse	40–55	24–40	18–25
Puhafa törzse	45–50	25–35	25–35
Magvak héja (pl. dió)	25–30	25–30	30–40
Búza szalma	30	50	15
Hús marha trágyája ³	17.4	21.9	12.2

A légszáraz hántolt fatörzs átlagos nedvességtartalma 10-30%⁴, azonban a lágyszárú növények víztartalma ennél jóval magasabb. Szárazanyagra számítva a különféle fafajták átlagos összetétele a következő: 40-50% cellulóz, 20-30% lignin, 20-30% hemicellulóz, néhány % gyanta, csersav, ásványi só.

1.1.1 Cellulóz, hemicellulóz, lignin

A **cellulóz** a növényvilágban a legnagyobb mennyiségben előforduló poliszacharid, amely a magasabb rendű növényekben a vázanyag szerepét tölti be. A cellulózmolekulákból álló

szálak hálózata határozza meg a sejtfalak alapszerkezetét. A cellulóz D-glükóz egységekből β -1,4-es glikozidkötésekkel felépülő poliszacharid (1. 1. ábra)



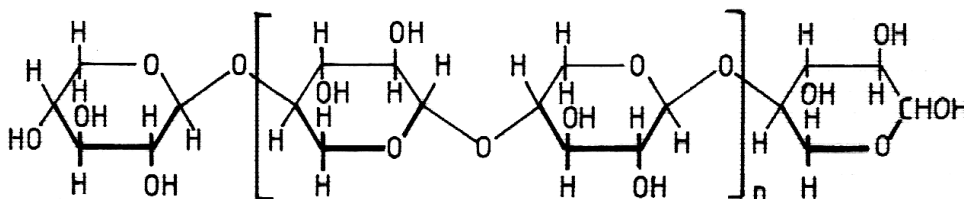
1. 1. ábra A cellulóz szerkezeti képlete

A **hemicellulóz** gyűjtőnév. Azon poliszacharidokat foglalja magába, amelyek a cellulózon kívül részt vesznek a sejtfal felépítésében. Szerepük a cellulóz szálak hálózatából álló sejtfalváz rögzítése a cellulózmolekulákhoz kapcsolódva.

A hemicellulózok között pentozánok (pentóz egységekből felépülő poliszacharidok) a leggyakoribbak és legnagyobb mennyiségben előfordulók, de hexozánok is megtalálhatók, sőt a hemicellulózokhoz tartozóknak tekintjük az olyan cellulóz felépítésű poliszacharidokat is, amelyek lényegesen kisebb molekulatömegűek, mint a cellulóz.

A cellulóz és a hemicellulóz gyakorlati megkülönböztetését az teszi lehetővé, hogy a cellulóz nem oldódik nátriumhidroxid-oldatban, míg a cellulózzal azonos felépítésű, de kisebb molekulatömegű poliszacharidok, valamint a hemicellulóz egyéb poliszacharidjai igen. Másrészt a hemicellulózok savas hidrolízise már enyhébb körülmények közt is végbemegy, mint a cellulózé: szobahőmérsékleten a cellulóz csak tömény sósavval vagy 60 - 80%-os kénsavval hidrolizálható; 1 - 2%-os kénsavval vagy sósavval a hemicellulóz már 100 – 130 °C-on hidrolizál, a cellulóz csak 150 – 180°C-on (100°C fölött nyomás alatt végezve a hidrolízist).

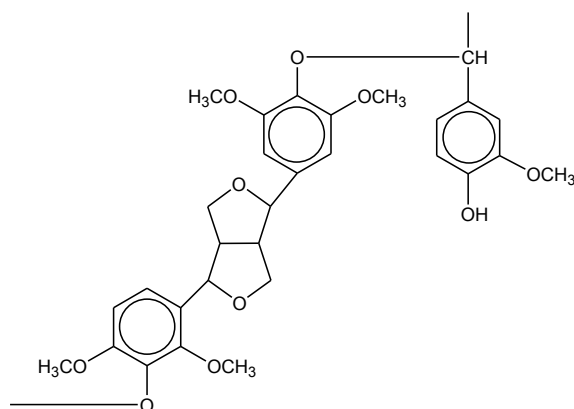
Tehát a növények hemicellulóz-tartalmát főleg pentozánok képezik, az ide tartozó pentozánok közül is a túlnyomóan D-xilóz egységekből, -1,4-es glikozidkötésekkel felépülő xilánok (1. 2. ábra) a leggyakoribbak.



1. 2. ábra Xilán felépítése

A xilánok a D-xilózon kívül kis mennyiségben D-arabinózt, D-galaktózt és D-glükuronsavat is tartalmazhatnak.

A **lignin** a sejtfal cellulózból és hemicellulózból felépülő rácsszerkezetének molekuláris méretű üregeibe rakódik be, a sejtfal mechanikai ellenállóképességét növeli. A lignin elnevezés is gyűjtőnév: jelenti a fának vagy az elfásodott növényi részeknek azt a vázanyagát, amely aromás építőkövekből épül fel. A különféle fafajtákban vagy elfásodott növényi részekben található lignin más és más felépítésű, de fellelhetők bennük szerkezeti hasonlóságok: az aromás gyűrűkhöz gyakran metoxi-csoport vagy fenolos hidroxil-csoport kapcsolódik, az aromás egységeket összekötő részekben általában heterociklusban lévő oxigén található. A lignin szerkezetének részleges jellemzésére szolgál az alábbi képlet (3. ábra), amely a lignin molekulájának egy gyakran ismétlődő, jellegzetes részét mutatja be:



1. 3. ábra Lignin jellemző képlete

1.1.2 A növényi hulladékanyagok szerves vegyipari felhasználása

A növényi hulladékanyagok közvetlen felhasználásának két fő területe van:

- A. cellulózgyártás;
- B. a hulladékanyagok szénhidrátjainak kémiai feldolgozása.

A. A cellulózgyártásnál leginkább az ún. biszulfitos-, savas- illetve lúgos-eljárást alkalmazzák. A cellulózt sokféle termék előállításához használják fel alapanyagként az iparban, fő felhasználása a papírgyártás. A cellulóz észter származékai közül a cellulóz-acetátnak, illetve a nagyobb szénatomszámú szerves észtereinek és kevert észtereinek van ipari jelentősége.

B. A növényi hulladékanyagok kémiai feldolgozása az előállítandó célterméktől függ. A biomassza energetikai célú hasznosításától eltekintve a konverziós eljárásokat és termékeiket az alábbi táblázat foglalja össze:

1. 2 Táblázat Biomassza konverziós eljárások áttekintése az energetikai célú hasznosítás kivételével

Kategória	Eljárás	Termék
Termokémiai átalakítás ⁵	Pirolízis	Pirolízis olaj
	Katalitikus elfolyósítás	Bio-olajok
	Elszéneseítés	Faszén
	Elgázosítás	Körülményektől függően CH ₄ , CO, CO ₂ és H ₂ különböző arányú keveréke, vagyis biogáz, process gáz, fagáz
Fizikokémiai átalakítás	Hidrolízis	Monomerek, azokból vegyipari alapanyagok
	Organosolv eljárás	Aromás komponensek
	Átészterezés	Biodiesel
Biokémiai átalakítás	Enzimes hidrolízis	Monomerek, majd azokból etanol, butanol, aceton, tejsav
	Anaerob lebontás	Biogáz
	Komposztálás	Komposzt, szerves trágya

A fizikokémiai eljárások közül a hidrolízist számba véve a hőmérséklettől és a savtöménységtől függően többféle módszer létezik:

- Egy lépésben elhidrolizáljuk az összes poliszacharidot.
- Két lépésben hidrolizálunk: először enyhe körülmények között a keményítőt és a hemicellulózt, majd erősebb körülmények között a cellulózt.

1.1.3 Növényanalitikai módszerek

Különböző mérési eljárásokkal különböző mérési eredményeket kaphatunk ugyanazon komponensre, éppen ezért az eredmény mellett mindig fel kell tüntetni, hogy milyen a meghatározást milyen módszerrel végeztük el.

A légszáraz növényi anyag nedvesség-tartalmának meghatározását szárítószekrényben való szárítással végezhetjük el.

Az extraktanyagok meghatározásának egyik változata a forró vizes kioldás. Ezúton ásványi sók, szerves savak, szerves bázisok és azok sói, cukrok stb. vonhatók ki a növényi anyagból. Forró víz hatására, mivel szabad savak lehetnek jelen, a poliszacharidok részleges hidrolízist szenvedhetnek. Ezért a forró vizes oldás időtartamát és hőfokát pontosan meg kell adni.

A cellulóz meghatározásának lényege az, hogy eltávolítjuk az extraktanyagokat, a lignint és a hemicellulózt, és a visszamaradt anyag tömegét mérjük. A cellulóz előállítására a gyakorlat során cc. HNO_3 és 96%-os etanol 1:4 arányú elegyét alkalmazzuk erre a célra, aminek hatására a lignin nitrálódik és oxidálódik, a hemicellulóz pedig elhidrolizál, és a keletkezett termékek az extraktanyagokkal együtt feloldódnak az alkoholban.

A lignint mint a növényi anyag savval nem hidrolizálható maradékát határozhatjuk meg. Erre a célra legtöbbször 64 - 72%-os kénsavat vagy tömény sósavat alkalmaznak. A sav optimális mennyiségét elővizsgálattal szokták eldönteni. A követelmény az, hogy a sav a poliszacharidokat lehetőleg teljesen feloldja, ugyanakkor a lignin minél kisebb bomlást szenvedjen. A lignin bomlásának jellegzetes mutatója metoxitartalmának csökkenése. Az a savtöménység lesz tehát optimális, amely mellett a legnagyobb metoxitartalmú, de ugyanakkor a legkisebb mennyiségű anyag marad vissza. Az elővizsgálatok alapján a 72 %-os kénsav bizonyult megfelelőnek.

1.2 Gyakorlati munka

A gyakorlat célja:

1. A növényi hulladékanyag nedvesség tartalmának meghatározása
2. növényi hulladékanyag cellulóz tartalmának meghatározása szárazanyagra vonatkoztatva;
3. Cellulózból cellulóz-acetát fólia előállítása.

1.2.1 A nedvességtartalom meghatározása

Három darab, előre lemért tömegű, csiszolatos bemérő edénybe analitikai mérleggel mérjük ki 3x1 g-ot a kapott növényi hulladék anyagból. Az edényeket nyitott tetővel tegyük 105 °C-os szárítószekrénybe 2 órára. Ezután exsikkátorban (szintén nyitott tetővel) hagyjuk őket lehűlni, hogy a levegőből ne szívhassanak magukba nedvességet a minták lehűlés közben. A tömegcsökkenésekből számítsuk ki a növényi anyag átlagos, tömegszázalékos nedvességtartalmát.

1.2.2 A cellulóztartalom meghatározása

Egy 100 vagy 250 cm³-es Erlenmeyer-lombikba öntsünk 20 cm³ 96 %-os etanolt, majd állandó rázogatózás közben, kis részletekben adjunk hozzá 5 cm³ 65 %-os salétromsavat fülke alatt. Helyezzünk el egy 100 vagy 250 cm³ -es gömblombikba 1 g, analitikai mérleggel lemért növényi anyagot, majd öntsük hozzá az etanol-salétromsav elegyet. Szereljük a lombikra visszafolyó-hűtőt, és tegyük a vegyifülkében lévő vízfürdőbe. Ne felejtsük el megnyitni a visszafolyó hűtő hűtővizét! A mintát forraljuk 15 percen át vízfürdőn. Ezután öntsük le az oldatot a visszamaradt szilárd anyagra. Időközben készítsünk újabb, a fenti összetételű etanol-salétromsav elegyet, majd a leöntés után visszamaradt szilárd anyagra öntsük rá. Most is forraljuk az elegyet 15 percig. Ismételjük meg az előző műveleteket, tehát összesen 3x15

percig kezeljük az anyagot, mindig új etanol-salétromsav eleggyel és három lépéses extrakciót valósítunk meg.

Mérjük meg a G3-as üvegszűrő tömegét! A visszamaradt cellulózt öblítsük kevés absz. etanollal G3-as üvegszűrőbe, szívassuk le az alkoholt, majd részletekben további 5x5 cm³ absz. etanollal felkeverve mossuk a szűrőn, az egyes alkoholadagok leszívásával.

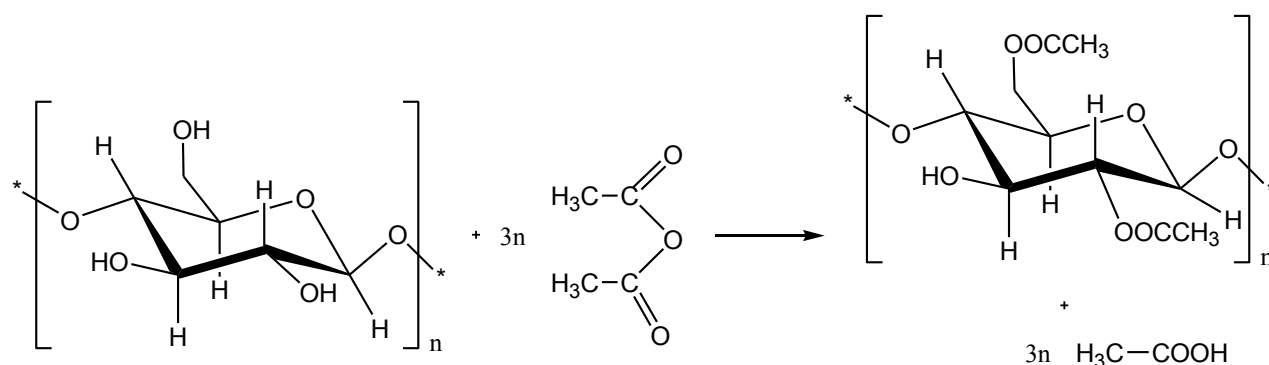
A terméként kapott nedves cellulóz massa mennyiségeinek szárítását szárítószekrényben végezzük 105 °C-on az 1.2.1 fejezetben foglaltak szerint, de a szárítási időt csökkentjük 20 percre.

A tömegcsökkenésekből számítsuk ki a nedves cellulóz átlagos, tömegszázalékos nedvességtartalmát. Számítsuk ki, hogy a kapott száraz termékek tömege hány százalékát képezi a bemért hulladékanyag szárazanyagának.

1.2.3 Cellulóz-acetát fólia előállítása

A reakció lényege, hogy a cellulóz glükóz egységeinek szabad hidroxil-csoportjait (glükóz egységenként maximálisan hármat) ecetsav-anhidriddel acetilezzük (4. ábra). Az ecetsav-anhidrid hozzáadása előtt a cellulózt kénsavtartalmú jégcettel részlegesen hidrolizáljuk, hogy rövid cellulózfragmenteket tartalmazó szuszpenzió jöjjön létre. A diszpergált cellulózmolekulák hozzáférhetőkké válnak az ecetsav-anhidrid számára. A terméket metanos, diklór-metános fázisba visszük, amelyből az oldószerek elpárolgásával párhuzamosan a cellulóz-acetát fóliaként válik ki.

Termosztálható edénybe mérjük be 0,5 g, felaprított cellulózt papírvatta vagy vatta formájában. Adjunk hozzá 15 cm³ jégcetből és 2 csepp cc. kénsavból készült elegyet. Kevertessük az anyagot 70-80 °C-on, 20 percen át. Ezután adjunk hozzá 5 cm³ ecetsavanhidridet, majd kevertessük további 20 percig. Adjunk a szuszpenzióhoz 1 cm³ desztillált vizet az elreagálatlan ecetsavanhidrid elhidrolizálására és még 5 percig kevertessük.



1. 4. ábra Cellulóz-acetát előállítása

A reakcióelegyet öntsük 50 cm³ desztillált vízbe, és szűrjük le a szilárd terméket részletekben Büchner tölcserre helyezett szűrőn (a szűrőn fennmaradt anyaggal dolgozunk tovább). Mossuk át a szilárd terméket részletekben adagolt, összesen 20 cm³ desztillált vízzel, majd hagyjuk rajta a vákuumot kb. 5 percig. 18 cm³ diklór-metán és 2 cm³ metanol elegyét melegítsük forrásig, majd adjuk hozzá a leszűrt vákuumszárt cellulóz-acetátot. **Figyeljünk arra, hogy a felhasznált laboreshozók vízmentesek legyenek, mert a víz elbontja a cellulóz-acetát fóliát!** Víztelenítsük a keletkező oldatot nátrium-szulfáttal. (Szórjunk rá kb. 1 g Na₂SO₄-t.) Víztelenítés után az oldatot dekantáljuk Petri-csészébe (áttöltjük az oldatot Petri csészébe úgy, hogy a szilárd anyag visszamaradjon), és fülke alatt párologtassuk el az oldószereket. Mérjük meg a száraz fólia tömegét.

Anyagbeadás: Beadandó az előállított cellulóz-acetát fólia.

A gyakorlat az ELTE TTK Környezettechnológia laborgyakorlat alapján készült.

A biomassa feldolgozás c. gyakorlathoz szükséges vegyszerek:

65 m%-os salétromsav

96 m%-os etanol

Jégecet

Kénsav

Ecetsav anhidrid

Desztillált víz

diklór-metán

metanol

vízmentes nátrium-szulfát

A biomassa feldolgozás c. gyakorlathoz szükséges eszközök:

Szárítószekrény

Exszikkátor

Csiszoltos bemérőedény: 6db

100 vagy 250 cm³-es Erlenmeyer-lombik: 1 db

100 vagy 250 cm³ -es gömblombik: 1 db

Vízfürdő (kiváltható rezsóval is)

Visszafolyóhűtő: 1db

G3-as üvegszűrő: 1db

Szívópalack

Vízszugárszivattyú

faforgács

papírvatta

Termosztálható edény

Büchner tölcsér

szűrőpapír

Petri csésze, vagy óraüveg

JEGYZŐKÖNYV

Alkalmazott kémia I. labor		
Jegyzőkönyv készítő neve	Biomassza feldolgozás: növényi hulladékanyagok vizsgálata	Dátum
		Csoport jele
1. A növényi hulladék anyag nedvesség tartalma (mérési adatok, és számolás)		
2. A növényi hulladék anyag cellulóztartalma (mérési adatok, és számolás)		
3. cellulóz acetát fólia (mérési adatok)		
Értékelés		

2. BIODÍZEL ELŐÁLLÍTÁSA NÖVÉNYI OLAJBÓL

2.1 Elméleti bevezető

Növényi eredetű zsiradékokat módosítás nélkül használhatunk dízelmotorok meghajtására; ez az ún. módosítatlan növényi olaj (angolul *straight vegetable oil* (rövidítve SVO). A motor számára előnyösebb azonban, ha kerozinnal, vagy dízel üzemanyaggal keverjük. További lehetőség a növényi zsiradékok átalakítása biodízellé. Mindhárom módszerhez alkalmazható friss, de akár használt zsiradék is.

Definíció szerint a **biodízel** a zsírsavak metil- vagy etil-észtere. A biodízel tisztább, mint az SVO, és bármilyen dízel-üzemű motorhoz használható, a motor átalakítása nélkül, ráadásul a hideg időben mutatott tulajdonságai jobbak. Az SVO-val ellentétben a biodízelt hosszú ideje tesztelik, használják a világ számos országában. A biodízel tiszta, biztonságos, használatra kész alternatív üzemanyag, ezzel szemben az SVO üzemanyagrendszerek jó része még mindig csak kísérleti fázisban van. A biodízel hátránya viszont, hogy jóval drágább, mint az SVO, mivel az SVO-ból állítják elő.

A közforgalomba bocsátott biodízel esetében szabvány szerint ellenőrzik annak tulajdonságait, köztük a viszkozitását és lobbanáspontját. Észter hajtóanyag esetében ellenőrzik az összetételt is, elsősorban sav-, lúg-, illetve szerves savmaradék tartalmat. A vizsgálatok célja elsősorban a motorrészek korróziójának elkerülése. Az észter telítetlen tartalmát az ún. jódszám ellenőrzi és például a jelenlegi szabványok jódszámot határoló előírásai miatt napraforgóból származó biodízel (SME, sunflower oil metilészter) csak korlátozott mennyiségben keverhető kőolajszármazású dízel hajtóanyag alapanyagához.

2. 1 Táblázat Biodízeltre és petróleum dízeltre vonatkozó szabványok, és egyes jellemzők értékei

		Európai Unió, biodízel	PETROLEUM DIESEL gázolaj
Jellemzők	mértékegység	EN 14214:2008	EN 590:1999
Szabvány		FAME	Diesel
Sűrűség 15°C	g/cm ³	0.86-0.90	0.82-0.845
Viszkozitás 40°C	mm ² /s	3.5-5.0	2.0-4.5
Desztillálhatóság	% @ °C		85%,350°C - 95%,360°C
Lobbanáspont	°C	101 min	55 min
Kéntartalom	mg/kg	10 max	350 max
Vízartalom	mg/kg	500 max	200 max
Cetán szám		51 min	51 min
Savtartalom	mgKOH /g	0.5 max	
Metanol tartalom	%mass	0.20 max	
Észter tartalom	%mass	96.5 min	
Monoglicerid	%mass	0.8 max	
Diglicerid	%mass	0.2 max	
Triglicerid	%mass	0.2 max	
Total glicerín	%mass	0.25 max	
Jód szám		120 max	

Az Európai Szabványozó Bizottság 2003-ban létrehozott egy szabványt a *Fatty acid methyl ester* (FAME)-nek titulált zsírsav metil észter minőségének előírására (lásd 2.1. Táblázat). Ebben sűrűség, össz-szennyezés tartalom, víztartalom, és kémiai összetétel is szerepel.

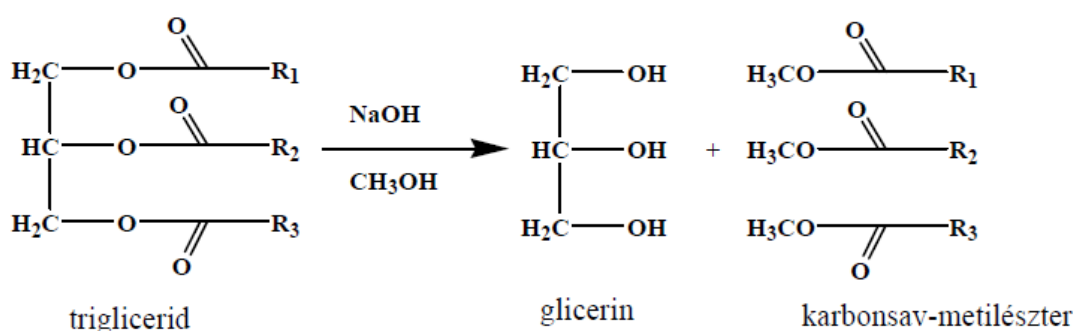
2.1.1 A biodízel és gázolaj összehasonlítása

A biodízel üzemanyagok bruttó (tömegegységre vonatkoztatott) égéshője 9-13%-kal alacsonyabb a gázolajénál. A biodízel viszkozitása akár kétszer nagyobb is lehet, mint a gázolajé, és lobbanáspontja is jóval magasabb; míg a gázolaj 55 °C vagy afelett lobban, addig a biodízel lobbanáspontjának minimális értéke 101 °C. A bio-üzemanyagok kisebb erőt és nyomatékot adnak nagyobb fogyasztás mellett. Az etil- és metil-észterek fizikai és kémiai tulajdonságai, valamint a belőlük kihozható teljesítmény nagyban hasonlít egymáshoz, energiataralmuk is közel azonos. Az etil-észterek viszkozitása valamivel nagyobb, míg zavarosodási-^a és dermedéspontja^b kisebb, mint a metil-észtereké. Az égésteztek alapján a metil-észterek némileg nagyobb erőt és nyomatékot produkálnak, mint az etil-észterek. Fogyasztásban gyakorlatilag nem tapasztaltak különbséget. Az etil-észterek néhány kedvező tulajdonsága az égés során keletkező jelentősen kevesebb korom, alacsonyabb kipufogó hőmérséklet és alacsonyabb dermedéspont. Az etil-észterek jobban elhasználják az injektorokat és nagyobb a glicerintartalmuk, mint a metil-észtereknek.⁶

2.1.2 Reakció

A biodízel előállítási folyamata során triglicerideket (olajat és zsírt) alakítunk metil-, illetve etilészterré, míg melléktermékként glicerint keletkezik. A termék és a melléktermék kétfázisú rendszert alkot, melyben a felső fázis az észter, az alsó a glicerint. A folyamatot átészterezésnek nevezik, amelyben a glicerint (háromértékű alkohol) kémiai reakcióban egyértékű alkoholra cseréljük lúg katalizátor jelenlétében. Katalizátor mennyisége többnyire 0,3-3% NaOH vagy KOH növényolajra vonatkoztatva⁷. Sztöchiometria szerint 3:1 = metanol:triglicerid szükséges a reakcióhoz, de a metanol többnyire feleslegben adagolják, tipikusan 3-6:1 mólarány szerint⁸.

Reakcióegyenlet

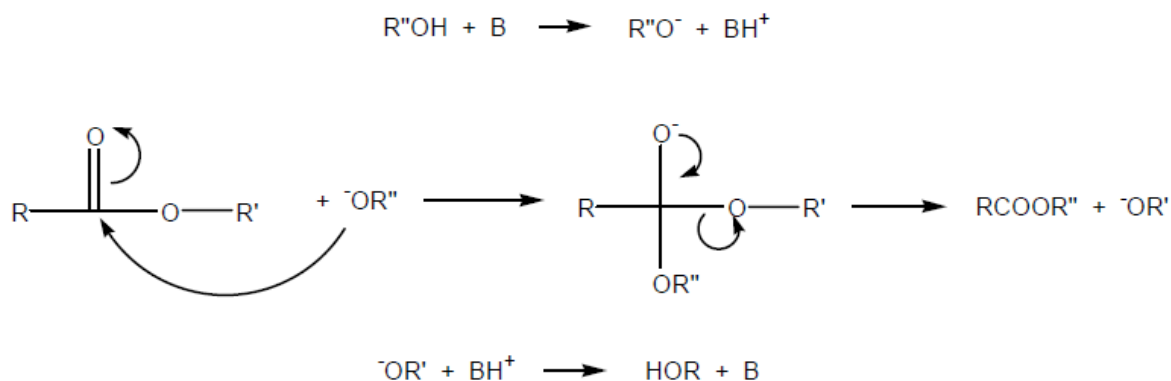


HOOC-R₁, R₂, R₃: - Palmitinsav [CH₃(CH₂)₁₄COOH]: 4.0 - 9.0 %
 - Sztearinsav [CH₃(CH₂)₁₆COOH]: 1.0 - 7.0 %
 - Olajsav [CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH]: 14.0 - 40.0 %
 - Linolsav [CH₃(CH₂)₄CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₇COOH]: 48.- 74.0 %

^a Az a hőmérséklet ahol a desztillált üzemanyagban megindul a kristályosodás.

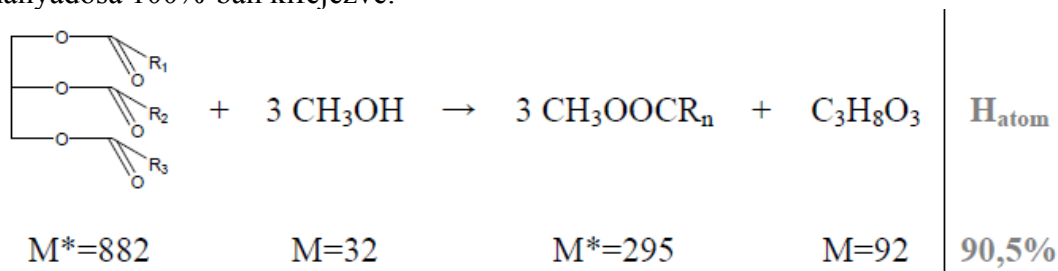
^b Az a hőmérséklet ahol a folyadék már nem összenyomható.

Reakció mechanizmus



Atomhatékonyság

Atomhatékonyságnak nevezzük azt a értéket, amely megmutatja, hogy a keletkezett termékek moláris tömege hogyan viszonyul a kiindulási anyagok össz moláris tömegéhez, vagyis ezek hányadosa 100%-ban kifejezve.



Hatom = $100 \cdot M_{céltermék} / M_{kiindulási\ anyagok} = 100 \cdot 3 \cdot 295 / (882 + 3 \cdot 32) = 90,49\%$

Ahol M: Átlagos molekulatömeg (g/mol).

Alkalmazott zöldkémiai alapelvek

Hatékonyabb energia felhasználás
Megújuló nyersanyagok használata
Katalizátorok alkalmazása

2.2 Gyakorlati munka

A gyakorlat célja

2.2.1 Átészterezés

Az átészterezési reakciók bemutatása a biodízelgyártás példáján, továbbá a Höppler viszkoziméter megismerése. Feladatok:

1. Mérjük meg 100 ml növényi olaj tömegét, majd melegítsük elő 40-50°C-ra.
2. Mérjük ki az olaj tömegének 1%-ával megegyező mennyiségű NaOH-ot, mint katalizátort.
3. 20 ml 99+%-os metanolhoz adjuk hozzá a kimért szilárd NaOH-ot és keverjük teljes oldódásig. Az egyensúlyi reakcióban kis mennyiségű nátrium-metoxid keletkezik.
4. A már elkészített nátrium-metoxid-oldatot adjuk hozzá az előmelegített növényi olajhoz, majd melegítsük 60±1°C-ra. Tartsuk ezen a hőmérsékleten 40 percig intenzív keverés mellett, vízhűtéses visszafolyóhűtőt alkalmazva.

5. A reakcióidő letelte után hagyjuk lehűlni és szétválni a reakcióelegyet. A metil-észter a glicerines fázis tetején úszik majd. Szobahőmérsékleten a szétválás hosszú ideig is eltarthat, alternatív megoldásként tartsuk melegen (40-45°C) a reakcióelegyet, így a komponensek gyorsabban szétválnak.
6. Óvatosan válasszuk el a felső fázist, majd kis mennyiségű ecetsavval semlegesítsük. Ezután mossuk néhányszor vízzel. A fázisok teljes elválása hosszú időt vehet igénybe, ezt meggyorsíthatjuk 40-45°C-ra való melegítéssel.
7. Az észteres fázist szárítsuk vízmentes magnézium-szulfáton néhány percig, majd szűrjük.
8. Mérjük meg a termék tömegét és számoljunk kitermelést (jellemzően 90 %). Mérjük meg a termék viszkozitását is.

2.2.2 Viszkozitás mérés

Mérjük meg a növényi olaj és a biodízel viszkozitását 20 °C-on. Összehasonlításképp mérjük meg a lenolaj viszkozitását is. Az olajok viszkozitását rendszerint Ostwald féle kinematiki viszkozitást mérő viszkoziméterrel szokták mérni, de számunkra Höppler viszkoziméter áll rendelkezésre, amely dinamikai viszkozitást mér. (Napraforgó olaj kinematikai viszkozitása 40 °C-on 31,1-32,6 cSt, azaz $3,25 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ tartományban van). Viszkozitás méréshez kapcsolja be a viszkoziméter termosztátját, és állítsa be az adott hőfokra. A csövet tölts fel buborékmentesen a mintával, majd helyezze be az ismert tömegű és sűrűségű esőgolyót (3.számú golyó)! Zárja rá a csőre a kupakját! Fordítsa fejjel lefelé az eszközt és mérje meg a golyó üledési idejét. A mérést ismételje meg minimum ötször! A készülék leírataiban található összefüggés segítségével számítsa ki az olaj dinamikai viszkozitását, majd adja meg a kinematikai viszkozitását is!

Mérjük meg a növényi olaj a biodízel és a lenolaj sűrűségét piknométerrel 20°C-on!

A gyakorlat a „Journey to Forever: Make your own biodiesel” című cikk és „Kovács F, Hancsók J: A repce- és napraforgóolaj átészterezése motorhajtóanyaggá” című előadás alapján készült.

A biodízel gyakorlathoz szükséges vegyszerek:

Növényi olaj 100 ml/ 874*

Vízmentes metanol CH_3OH 20 ml/19,42 g

Nátrium-hidroxid (szilárd) NaOH kb. 1 g

Ecetsav CH_3COOH

Lenolaj

* Az általunk használt napraforgó olaj összetétele GC-MS mérés alapján: palmitinsav- (9%); linolsav- (90%); sztearinsav-glicerinészter (1%)

A biodízel gyakorlathoz szükséges eszközök:

fűthető mágneses keverő és mágneses keverőbaba

kétnyakú gömbloblik (250 ml)

rázótölcsér

visszafolyóhűtő

Erlenmeyer lombikok, vagy főzőpoharak (25, 50, 100 ml)

Stopper

Höppler viszkoziméter termosztátra kötve gumicsővel

Jég a termosztátban lévő víz hűtéséhez

Piknométer

JEGYZŐKÖNYV

Alkalmazott kémia I. labor		
Jegyzőkönyv készítő neve	Biodízel előállítása növényi olajból	Dátum
		Csoport jele
1. A növényolaj sűrűsége és viszkozitása		
2. Reakció kivitelezése		
3. Az előállított biodízel sűrűsége és viszkozitása		
4. Értékelés		

3. VÍZKEZELÉS: IONCSERE VIZSGÁLATA SZAKASZOS RENDSZERBEN

3.1 Elméleti bevezető

A különböző iparágakban egyre elterjedtebben használják az ioncserés eljárásokat (kazántápvíz előkészítése, értékes, vagy épp környezetszennyező anyagok kinyerése, stb.)

Az állóágas ioncsere két részművelet ciklikus egymás utáni végrehajtásából tevődik össze. A művelet ciklikussága abból adódik, hogy a két fázis közül az egyik áll (gyanta fázis), így a koncentráció a hely és az idő függvényében is változik. Stacioner állapot nem állhat be, tehát az ún. telítési periódust egy regenerálási periódus kell, hogy kövesse ciklikusan.

A laboratóriumi gyakorlat során egy kation cserélő (Amberlite IR-120 típusú) gyanta működését vizsgáljuk. Az Amberlite IR-120 erősen savas kation cserélő műgyanta, amely a folyadékfázisbeli kationokat megköti és helyette H^+ ionokat bocsát a folyadékba. A gyanta elméleti kapacitása $1,8 \text{ ekv/dm}^3$ azaz 1 dm^3 gyanta felületén $1,8 \text{ mol } H^+$ ion van, amely kation csereszabatos, vagyis a töltésmennyiségének megfelelő kation egyenértéket tud cserélni.

A fázisok közötti anyagátadás mértékének meghatározásához ismernünk kell az ioncsere egyensúlyi viszonyait, valamint az ioncsere sebességét leíró matematikai összefüggéseket és az ioncserélő gyanta jellemzőit (pl. kapacitás)⁹.

3.1.1 Ioncsere egyensúly

Az ioncserét reverzibilis folyamatnak tekintve, egy vegyértékű Na^+ és H^+ ionok cseréje esetén az alábbi módon írható fel a csereegyenlet:



ahol R az ioncserélő gyanta vázát alkotó vegyületsoport jele.

Az (1) egyenlet alapján kifejezhetjük az ún. látszólagos egyensúlyi állandókat kétkomponensű rendszerre: (Az egyenletek akkor érvényesek, amennyiben nem adunk a zavarást a rendszerre, azaz nem veszünk mintát és nincs anyagvesztés).

$$K_H^{Na} = \frac{x_H \cdot y_{Na}}{y_H \cdot x_{Na}} \quad (2)$$

$$K_{Na}^H = \frac{x_{Na} \cdot y_H}{y_{Na} \cdot x_H} \quad (3)$$

ahol $y_i = \frac{q_i}{Q}$ dimenziómentes koncentráció a gyantafázisban

$x_i = \frac{c_i}{c_0}$ dimenziómentes koncentráció a folyadékfázisban

q_i az i cserélődő komponens koncentrációja a gyantafázisban (mol/dm^3 nedves gyanta)

Q a kationok összkoncentrációja a gyantában (kapacitás) (mol/dm^3 nedves gyanta)

c_i az i cserélődő komponens koncentrációja a folyadékfázisban (mol/dm^3)

c_0 a kationok összkoncentrációja a folyadékfázisban (mol/dm^3)

Látható, hogy annál könnyebb elválasztanunk ioncsere segítségével a H^+ és Na^+ komponenseket egymástól, minél jobban eltér az egyensúlyi állandójuk 1-től. Ha a H^+ ionokat kívánjuk kivonni az oldatból, akkor a $K_{Na}^H > 1$ reláció a kedvező.

3.1.2 Az ioncsere kinetikája

Az ioncsere összetett folyamat és az alábbi lépéseken keresztül valósul meg¹⁰:

1. A cserélendő ion a határrétegen keresztül a gyanta felületéhez diffundál (külső diffúzió).
2. Diffúzióval a gyanta belsejébe hatol (belső diffúzió).
3. Lejátszódik az ioncsere reakció.
4. A lecserélt ion a gyanta felületéhez diffundál.
5. Diffúzióval az oldat belsejébe jut a folyadékfilmen keresztül (külső diffúzió).

Az ioncsere kinetikáját döntően a diffúziós folyamatok szabják meg. Esetünkben az ioncsere reakciósebessége jóval nagyobb a diffúziós részfolyamatok sebességénél, tehát a külső diffúzió, illetve a belső diffúzió, vagy mindkettő együtt határozza meg az ioncsere kinetikáját. Híg oldatok esetén általában a külső diffúzió a meghatározó, míg töményebb oldatok esetén az ionok gyantaszemcsén belüli diffúziója. A hidrodinamikai viszonyok megváltozása is befolyásolhatja a sebesség meghatározó folyamatok határait. Ez esetben ugyanis megváltozik a határréteg vastagsága. Így magyarázható az a jelenség, hogy azonos c_0 koncentrációérték és D diffúziós állandó esetén a külső diffúziós gátlást a belső diffúziós gátlás váltja fel a hidrodinamikai viszonyok megváltozása miatt.

Szakaszos rendszer esetén adott mennyiségű gyantára folyadékot töltünk. Az anyagátadás meggyorsítása érdekében a rendszert kevertetjük, hiszen turbulens áramlás esetén az anyagátadás turbulens diffúzióval valósul meg a folyadék fázisban. A szilárd anyag, jelen esetben gyanta felületén kialakul egy molekuláris réteg, amelyben az anyagátadás molekuláris diffúzióval valósul meg. Az ún. film modell szerint ez a molekuláris réteg jelenti az összes ellenállást, amely az anyagátadás során fellép. Turbulens keverés esetén intenzív érintkezést valósítunk meg, így a filmréteg vastagsága minimális lesz, és az ioncsere folyamatát meggyorsíthatjuk. Szakaszos rendszerben addig megy a két fázis között az anyagátadás, amíg a gyanta ki nem merül, vagyis a folyadékfázisban állandó koncentrációt mérünk. Az anyagátadás hajtóereje az egyensúlyi koncentrációtól való eltérés.

Az anyagátadás befejezésekor $\frac{dc}{dt} = 0$. Ekkor az oldat koncentrációja kifejezhető a mérlegegyenlet alapján, és a (4) egyenlet adódik:

$$c = c(0) - \frac{V_{gy}}{V_f} \cdot Q \quad (4)$$

Ahol $c(0)$ a folyadék kiindulási (azaz $t=0$) időpillanathoz tartozó koncentrációja.

3.2 Gyakorlati munka

A gyakorlat célja:

1. Na^+ ionok eltávolítása oldatból H^+ alapú ioncserélő gyanta segítségével.
2. A lángfotométer megismerése

3.2.1 Na^+ ionok eltávolítása oldatból H^+ alapú ioncserélő gyanta segítségével

1 cm³ Amberlite IR-120 ioncserélő gyantát 15-20 percre beáztatunk ötszörös mennyiségű 0,1 mólos HCl oldatba, hogy biztosítsuk azt, hogy a gyanta csere ionjai csak H^+ ionok legyenek. A sósav oldat leöntése és desztillált vizes mosás után a gyantát mágneses keverőn elhelyezett

250 vagy 500 cm³-es főzőpohárba helyezünk. Készítsünk 250 cm³ 100 ppm Na⁺ koncentrációjú NaCl oldatot, amelyből 200 cm³-t öntsünk a főzőpohárba. Ellenőrizzük a kiindulási minta Na⁺ koncentrációját: lángfotometriás módszerrel elemezzük. Helyezzünk egy pH-mérőt az oldatba, és ezzel egy időben indítsuk a stoppert és a keverést. Kövessük nyomon a minta pH-jának változását. 2, 5, 10, 30 és 60 perc múlva vegyünk mintát az oldatból és határozzuk meg a minta Na⁺ ion koncentrációját lángfotométer segítségével. (1 cm³ mintavétel, az első három esetben 25-szörös, a másik kettőnél 10-szeres hígítás javasolt.)

3. 1 Táblázat: Mérési táblázat

Mérés kezdetétől eltelt idő [min]	Minta mennyisége [cm ³]	Minta Na ⁺ koncentrációja [ppm]	Minta Na ⁺ koncentrációja [mol/dm ³]	Oldat pH-ja	Minta H ⁺ koncentrációja a pH alapján [mol/dm ³]
0					
2					
5					
10					
30					
60					

3.2.2 A lángfotométer megismerése

A lángfotométer nátrium és kálium színszűrőkkel ellátott fotométer. A berendezés üzemeltetéséhez szükséges információk a készülék mellett megtalálhatók. Működéskor figyelni kell arra, hogy az egyes minták között kétszer desztillált vízzel mossuk a szívócsonkot. A működtetés előtt a készüléket kalibrálni kell. A készülék 10 ppm koncentrációig lineáris kalibrációt mutat, ezt méréskor figyelembe kell venni.

Vízkezelés gyakorlathoz szükséges vegyszerek:

NaCl

0,1 mol/l-es koncentrációjú HCl

Lángfotométer standard oldatai

Ultraszta víz, vagy kétszer desztillált víz, 1000 ml.

Vízkezelés gyakorlathoz szükséges eszközök:

Amberlite IR-120 ioncserélő gyanta

Mágneses keverő

Mágneses keverő baba

pH-mérő

lángfotométer

lángfotométer üzemeltetéséhez (ill, kalibrációs sor készítéséhez) 1,5-2 liter kétszer desztillált víz

5 és 10 cm³ pipetta mintavételhez

1 db 250 ml-es mérőlombik

5 db 50 ml-es mérőlombik a minták hígításához

1 db 250 vagy 500 ml-es főzőpohár

JEGYZŐKÖNYV

Alkalmazott kémia I. labor		
Jegyzőkönyv készítő neve	Vízkezelés: ioncsere vizsgálata szakaszos rendszerben	Dátum
		Csoport jele
<ol style="list-style-type: none"> 1. Mérési táblázat. 2. Ábrázolják a nátrium ion koncentrációjának változását az időben. 3. Számolják ki a folyadék fázis össz kation koncentrációját (c_0)! 4. Számolják ki q_H^+ értékét! (a H^+ cserélődő komponens koncentrációja a gyantafázisban (mol/dm^3 nedves gyanta)) 5. Számolják ki a látszólagos egyensúlyi állandókat! 6. Számolják ki, hogy mekkora térfogatú Amberlite IR-120 ioncserélő gyanta szükséges 1 m^3 100 mg/l Ca^{2+} koncentrációjú víz teljes kalcium mentesítéséhez! (Tájékoztatóként adott térfogatú ioncserélő gyanta teljes kapacitásának (MT) meghatározása $M_T = V \cdot Q$ összefüggés segítségével történik, és feltételezzük, hogy tökéletesen érintkező rendszerről van szó, amelyben a teljes kapacitást ki tudjuk használni.) 7. Értékelés 		

4. SZENNYVIZEK DERÍTÉSE

4.1. Elméleti bevezető

A környezetszennyezés jelentős részét a kezeletlen szennyvizek okozzák (például Indiában). Magyarországon azonban a szennyvíztisztítás megfelelő mértékű, mivel a környezetvédelmi kérdések komplex megközelítését, azaz az integrált szennyezés-megelőzés és -csökkentés (Integrated Pollution Prevention and Control - IPPC) alkalmazzák. Az irányelv célja az a különböző környezetet terhelő tevékenységekből származó szennyezés integrált megelőzésének és szabályozásának megvalósítása. A használt vizeket alapvetően két csoportba soroljuk:

- Kommunális szennyvíz
- Ipari szennyvíz, de elfogadottabb a technológiai hulladékvíz kifejezés.

A szennyvizek kezelése három vagy négy fokozatban történik. Az első fokozatban egy mechanikai kezelést alkalmaznak (durva rács és homokfogó), majd azt követően a második fokozatban a szennyvizek lebegőanyag- és foszfortartalmától függően adagolják a koaguláló-, flokkulálószeret, vagyis kémiai kezelést alkalmaznak. Ennek során a keletkező csapadékokat ülepitéssel távolítják el az előülepitőben. A következő lépésben vagyis a harmadik fokozatban egy levegőztetett biológiai medencében a szerves anyagok lebontása történik mikroorganizmusok segítségével. A biológiai medence több térből áll, amelyekben az ún. nitrifikációs és denitrifikációs folyamatok mennek végbe, ezáltal nemcsak a szennyvíz szerves anyag tartalma, hanem nitrogéntartalma is eltávolítható. Mindezek után egy utőülepités következik (negyedik fokozat), ahol a szennyvizek élő vizekbe történő bebocsátásának feltételeit teremti meg. A biológiai medencéből a fölös iszapot eltávolítják, az iszap megfelelő hányadát pedig recirkuláltatják.

4.1.1 Lebegőanyag tartalom eltávolítása

A vizek mindig tartalmaznak több-kevesebb lebegőanyagot, amelyet sokszor már a használat előtt, ill. gyakran a használatot követően a keletkező szennyvízből a környezetbe visszajuttatás előtt el kell távolítani. A lebegő szilárd részecskék egy részét képező durva szemcsék a mechanikai módszerekkel (pl. ülepitéssel, szűréssel) eltávolíthatóak.

A lebegőanyag-tartalom jelentős része azonban kolloid méretű. A kolloid részecskék, bár sűrűségük a víznél nagyobb, nem ülepednek le, hanem lebegnek a vízben. Lakkosági szennyvíz esetében ezen kisméretű részecskék többnyire negatív töltésűek és taszítják egymást. Spontán összetapadásuk, pelyhesedésük csak igen hosszú idő alatt (hónapok elteltével) megy végbe. A kolloid részecskék eltávolításához a stabilizáló erők megszüntetésére, nagyobb méretű részecskék (aggregátumok) létrehozására van szükség, amelyek már a mechanikai fázisválasztási módszerekkel a víztől elkülöníthetőek. A kolloid méretű részecskék aggregálására általában alkalmas a **koaguláló-flokkuláló eljárás**. Ez vegyszeradagolással valósítható meg. A gyakorlathoz szükséges néhány eljárás, alapfogalom definiálása.

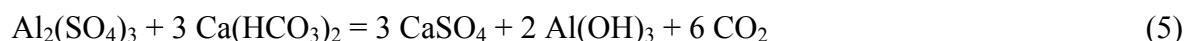
Derítés: A vegyszeradagolással létrehozott mikro- és makropehelyképződést és az ezt követő fázisválasztást (leggyakrabban ülepitést) együttesen derítésnek nevezik.

Koaguláció: a vízkezelés során a kolloid részecskék destabilizálását (összetapadását) jelenti, amely a részecskék közötti taszítóerő csökkenésének, illetve megszűnésének hatására következik be. A részecskék destabilizálása megvalósítható:

- töltéssemlegesítéssel, pl. elektrolitokkal,
- speciálisan szorbeálódó vegyületekkel.

Flokkuláció: pehelyképződés; a destabilizált (koagulált) részecskék további összekapcsolódása nagyobb halmazokká.

A vizek tisztításakor a lebegő részecskék töltésének semlegesítésére elsősorban Al(III)- és Fe(III)-vegyületeket használnak, esetenként kétértékű fémek vegyületeit is, pl. gazdaságos alkalmazhatósága miatt a kalcium vegyületei közül a kalcium-hidroxidot. E fém sókból vízbe adagolásukat követően pozitív töltésű közbenső termékek (polihidroxivegyületek) képződnek. Ezek semlegesítik a kolloidok negatív töltését. A hidrolízis további szakaszában az átmeneti vegyületek fokozatosan elvesztik töltésüket, és a kolloidokat adszorbeálva rosszul oldódó hidroxidpelyheket alkotnak, amelyek makroszkopikus csapadék formájában kiválnak a vízből. A hidrolízist a víz változó keménysége teszi teljessé a következő bruttó folyamat formájában:



(Ezért az alumínium-szulfátot alkalmazó derítés abban az esetben hatékony, ha a derítendő víz literenként legalább 0,5 mval hidrogén-karbonát-iont tartalmaz (protonakceptor), összes keménysége pedig meghaladja az 5 nK^o-ot.)

4.1.2 Eljárások

A vegyszereket a gyors és homogén elosztatás biztosítása céljából oldat vagy szuszpenzió formájában adagolják a derítendő vízhez. Az alkalmazott vegyszeradag a vízminőségtől függően változik, általában 5150 mg Al₂(SO₄)₃/dm³ víz, illetve 0,1—1,0 mg polimer/dm³ víz nagyságrendű. A vízdíható polimerek adagolásakor kialakuló pelyhek ún. hídképződéssel jönnek létre. A folyamat első lépése a polimerek szorpciója a szilárd részecskék felületén, mikropelyhek képződése. Ezt követi a mikropelyhek nagyméretű, jól ülepedő pelyhekké való összekapcsolódása. A makroméretű pehelyképződést a polimer szerkezete teszi lehetővé. A kolloid felületén a polimermolekula egy része szorbeálódik, a többi része szabadon mozog az oldatban, és újabb részecskékhez képes kötődni. Így a polimer mintegy hidat képezve a pehelyegységek között a mikropelyhek hálósodását, összekapcsolódását eredményezi. A képződött makropehely a fém-hidroxid pelyheknél jóval nagyobb méretű, tömörebb szerkezetű, így hatékonyabb szilárd-folyadék elválasztást tesz lehetővé. (A kationos polielektrolitok alkalmazása gazdasági okok miatt a vízderítésben általában nem, csupán a szennyvíziszap kezelésében terjedt el a gyakorlatban.)

Flygtol-eljárás

A bentonit a kőzet szemcséi jó duzzadóképeséggel, nagy fajlagos felülettel és szorpciós (ioncserélő) tulajdonságokkal rendelkeznek. A Na-bentonit a polimerrel is kémiai kölcsönhatást létesít, használata a pehelyméret és a derítési hatásfok növelését egyaránt elősegíti. Derítéskor a kőzetszemcsék vizes szuszpenziója használatos. Azt az eljárást, amikor Na-ionformájú agyagásványt tartalmazó kőzetet (Na-bentonitot) alkalmazunk segéd-derítőszerként, Flygtol-eljárásnak nevezzük.

Polimer formájú fémionok adagolása

Újabban olyan derítőszer is elterjedtek, melyek a háromértékű fémiont szerves polimer formájában tartalmazzák. Ilyen a bázikus poli(alumínium-klorid)-típusú, Al_n(OH)_mCl_{3n-m} összegképletű (BOPAC márkanevű) derítőszer, amely az alumíniumszulfáthoz képest szélesebb pH-tartományban hatékony, hidrolízise csak kevésbé hőmérsékletfüggő, segéd-derítőszerként nem igényel, továbbá használata a tisztított vízben kisebb alumíniumkoncentrációt eredményez. A koagulálás, flokkulálás folyamatai legtöbb esetben jelentősen hőmérséklet- és pH függőek.

A vízben lévő kolloidok töltése, valamint az egyes derítővegyszerek ionformája ugyanis egyaránt pH-függő. (Pl. az Al(III)-vegyületek hidrolíziséhez az optimális pH tartomány 6—6,5.)

Lényeges szerepet játszanak a derítőszer alkalmazásakor a mechanikai körülmények is. A vegyszerek adagolásakor a vegyszert és a tisztítandó vizet igen gyorsan össze kell keverni. Ez egyrészt a vegyszer homogén elosztatását biztosítja, másrészt azt, hogy a

vegyszerek még aktív, reakcióképes állapotukban (pl. a töltéssel rendelkező, rövid élettartamú polihidroxidok) reagálnak a lebegőanyag-részecskékkel. A gyors vegyszerbekeverést követően a primer aggregátumok további ütköztetését, a pehelyméret növelését lassú keveréssel kell elősegíteni. A keverési sebességek (a folyadékban kialakuló sebesség gradiens) optimális megválasztása mellett az alkalmazott keverési időt is optimalni kell. (A keverési idő növelése ugyanis az aggregátum képződés mellett az aggregátumok darabolását is eredményezheti.)

4.1.3 A szennyvízminta zavarosságának meghatározása

A zavarosság a vízben jelen lévő diszkrét részecskék fényelnyeléséből és fényszórásából tevődik össze. A vizek zavarosságát okozó részecskék szuszpendált és finoman elosztatott szervetlen és szerves anyagok. A zavarosság a részecskék oldatbeli koncentrációja mellett a részecskék anyagi minőségétől (fénytörő sajátságaitól), alakjától és méretétől is függ, ezért a zavarosság mértéke nem fejezi ki közvetlenül a vízben levő lebegőanyagok mennyiségét. Tájékoztató, összehasonlító vizsgálatra azonban alkalmas, gyors módszer. A zavarosságmérés történhet fényabszorpció meghatározásával: ilyenkor FTU egységekben (fotometrikus zavarosság) fejezhető ki a vízminta zavarossága. Meghatározható továbbá az oldatban lévő diszkrét részecskék fényszórása is a mintát megvilágító fénysugár útjára vonatkoztatva 90°-os szögeltérítéssel nyert fény intenzitásának mérésével. Ilyenkor a zavarosságot NTU-egységekben (nefelometriás zavarosság) kapjuk. Mindkét esetben standardként ismert zavarosságot (adott fényelnyelést, illetve fényszórást) okozó, jól reprodukálható szemcseeloszlású, adott koncentrációjú szerves szuszpenziót alkalmaznak összehasonlítás (kalibrálás) céljából.

4.2 Gyakorlati munka

A gyakorlat célja:

Ezen a gyakorlaton a szennyvizek kémiai kezelését és előülepítőben lejátszódó folyamatokat vizsgáljuk, elsősorban a lebegőanyag tartalom meghatározására és eltávolításuk vizsgálatára kerül sor. Egy modell szennyvízminta derítésére használt derítőszer hatékonyágát hasonlítjuk össze.

A gyakorlaton egy speciális tulajdonságú, Na-ionformájú agyagásványt tartalmazó közetet (Na-bentonitot) alkalmazunk segéd-derítőszerként.

A szennyvízminta minősítő vizsgálatához alkalmazott módszerek:

A gyakorlaton a szennyvízminta alábbi jellemzőinek meghatározására kerül sor:

- pH
- zavarosság (FTU)
- üledéktérfogat (cm^3/dm^3), Imhoff-kehelyben 30 perc alatt kiülepedő csapadéktérfogat (zagytérfogat)

A minősítő vizsgálatokat minden esetben homogenizált szennyvízmintával kell elvégezni. A pH-mérőt a kísérlet megkezdése előtt kalibrálni kell. A zavarosság mérés előtt ismert FTU értékű oldatból hígítási sort kell készíteni és meghatározni a kalibrációs egyenest. A kalibráció kiinduló értéke a desztillált vízre vonatkozó érték.

A szennyvízminta kiülepedő lebegőanyag-tartalmának meghatározása

Töltsön 1 liter homogenizált szennyvizet a tartóba helyezett Imhoff-kehelybe, és ülepítse azt 30 percig. Jegyezze fel fél óra állásidő után a kiülepedett iszapréz térfogatát.

Vizsgált derítőszer

- 20 mg/ml $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oldat vagy az $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oldatnak megfelelő Al(III)-tartalmú polialumínium klorid
- 0,1%-os Magnafloc-27 (MLT-27) kationos derítőszer (ml-ként adagolva)
- 0,1%-os Magnafloc-340 (MLT-340) kationos derítőszer (ml-ként adagolva)

Derítésvizsgálat

A szennyvízminta derítését a vízkezelési gyakorlatban elterjedten alkalmazott "jar test" (poharas vizsgálatnak) megfelelően végezzék el. Három darab 500 ml-es főzőpohárba adagoljanak 250 ml mintát ezekhez pedig a 3 különböző derítőszert. Derítőszer adagolását és gyors elosztatását 30 másodpercen belül kell megvalósítani, majd 3 percig lassan kevertessük az oldatot. Ezt követően a keverés leállításával megvizsgáljuk a pelyhek ülepedését úgy, hogy mérjük ismert ülepedési úthosszon mérjük az ülepedési időt. Az ülepedés során a letisztult felső fázisból (a minta felső 1/3-ból) vegyünk mintát és határozzuk meg zavarosságát (ez a keverés leállítását követő 5 perc utántól lehetséges).

A derítéshez szükséges vegyszermennyiségek a szennyvízminta minőségétől függenek. A mintához meghatározott pH alapján állapítsák meg az alkalmazandó vegyszermennyiségeket.

4. 1 Táblázat A derítéshez szükséges vegyszer mennyisége a pH függvényében

pH	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ adagolandó mennyisége (mg/L szennyvíz)
6,0 – 6,6	0
6,7 – 7,0	10
7,1 – 7,4	15
7,5 – 8,0	25

MELLÉKLET

A 204/2001 (X.26.) csatorna határértékekről szóló Kormány Rendelet alapján a kibocsáthatóságra vonatkozó határértékek:

pH 6,5—10

ülepedő anyag* lebegőanyag; 150 mg/l *

* mérendő, ha az üledéktér fogat már 10 perc ülepedés alatt meghaladja az $5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ értéket
Ettől magasabb értékek esetén bírságot kell fizetni.

4000 NTU-s törzsoldatból kalibrációs sor készítése, abszorbancia mérése 300 nm-en.

Jól működő derítés esetén 100 NTU alatti érték érhető el. Ezért a kalibrációra javasolt koncentráció sor: 25, 50, 100, 200, 400 NTU.

Szennyvizek derítése c. gyakorlathoz szükséges vegyszerek:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ vagy BOPAC

MLT-27 kationos és

MLT-340 anionos derítőszer 0,1%-os oldata.

Szennyvizek derítése c. gyakorlathoz szükséges eszközök:

Mágneses keverő

Mágneses keverő baba

pH-mérő

spektrofotométer

3 db 5 vagy 10 cm^3 pipetta mintavételhez

5 db 50 ml-es mérőlombik a zavarosság kalibrációs sor készítéséhez

3 db 500 ml-es főzőpohár

Imhoff kehely
stopper

A modellszennyvizet a technikus készíti el.

A gyakorlat az ELTE TTK Környezettechnológia laborgyakorlat alapján készült.

JEGYZŐKÖNYV

Alkalmazott kémia I. labor		
Jegyzőkönyv készítő neve	Szennyvizek derítése	Dátum
		Csoport jele
<ol style="list-style-type: none">1. Mérési táblázat.2. Számítsák ki a zavarosság mérés kalibrációs egyenesét!3. Hasonlítsák össze a 3 derítőszer által kapott minta zavarosságát, és állapítsák meg, melyik derítőszer a hatékonyabb!4. Hasonlítsák össze a derítések során mért ülepedési sebességeket!5. Értékelés		

5. A BIOTECHNOLÓGIA EGYIK ALAPFOLYAMATA: ÉLESZTŐ SZAPORÍTÁSA

5.1 Elméleti bevezető

Biotechnológia: a biokémia, a mikrobiológia és a műszaki tudományok integrált felhasználása mikrobiológiai folyamatokban, amelynek során mikroorganizmusok vagy azok egyes alkotórészeinek (pl. enzimeknek) valamely képességét ipari termelési célokra alkalmazzuk.

A biotechnológia az ipar több területén fellelhető, de elsősorban élelmiszeripari és gyógyszeripari alkalmazása ismert. A biotechnológia kulcsfolyamata a fermentáció. Fermentációnak nevezzük azt a folyamatot, amelyben mikroorganizmusok normális életvitelüknek és szaporodásuk következtében olyan vegyületeket állítanak elő, amelyek a fogyasztói társadalom egyik termékét képezik. Fermentációval állítják elő a söroket, borokat, de példaként említhetjük a B12 vitaminokat és a penicillinszármazékokat is. A biodegradálható politejsav műanyagot alkotó tejsav monomert is fermentációs technológiával állítják elő *Lactobacillus* törzsek segítségével.

A termelő mikroorganizmusok egyik családja az élesztőgombák, közülük is legismertebb a közönséges pékélesztő, hivatalos nevén a *Saccaromyces cerevisiae*. Több fermentációs technológiában alkalmazzák *Saccaromyces* törzset és a belőle készült élesztőkivonatot helyszínen szaporítják fel, ezáltal a teljes technológia költségeit tudják csökkenteni.

A biofinomító koncepcióhoz tökéletesen illeszkedik az, ha a biomassza feldolgozása során keletkező melléktermékek, fel nem használt nyersanyagok és hulladékok nyersanyagul szolgálnak egy kiegészítő technológia alapanyagául, amellyel az integrált felhasználás megvalósítható. Ezt igazolja az is, hogy a cukorcirok növény cukortartalmát tejsav fermentációra használták, emellett a növény keményítőtartalmán (eredetileg melléktermékként jelenik meg) élesztőt szaporítottak, amely a tejsav fermentációhoz elengedhetetlen élesztőkivonatot biztosította¹¹.

A kívánt termék mennyiséget akkor érhetjük el, ha a fermentációs folyamatok kulcsszereplőinek, azaz a mikrobáknak megfelelő körülményeket teremtünk. Ezek a következők:

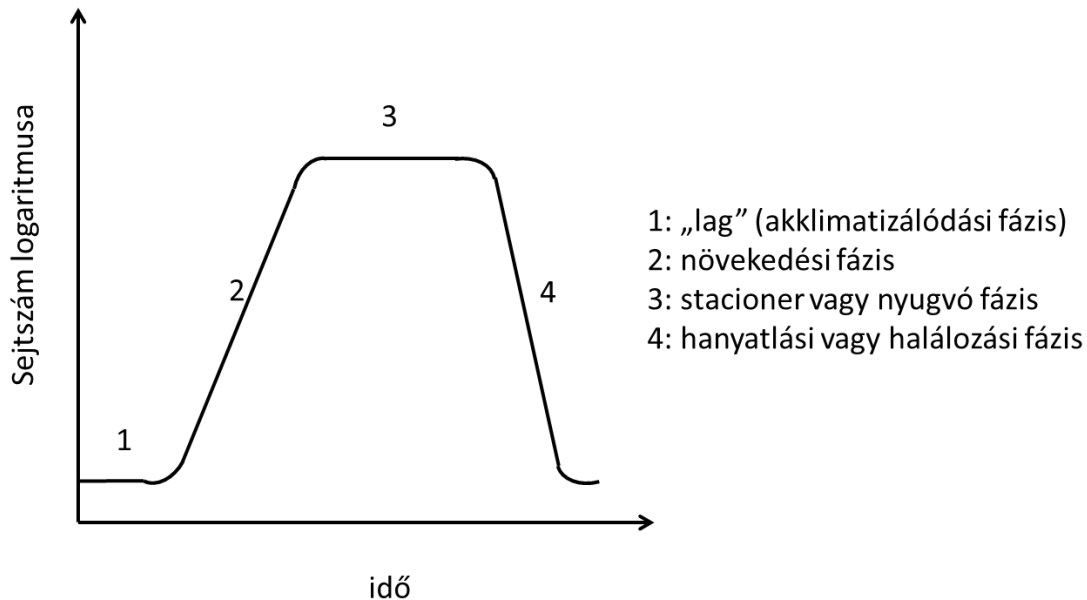
- Optimális hőmérséklet
- Optimális tápanyagtartalom
 - Szén-
 - Nitrogén-
 - Foszfor forrás
- Megfelelő oxigénellátás

A *Saccaromyces cerevisiae* a különböző szénforrás, és különböző oxigén ellátás mellett eltérő folyamatokat eredményez.

- A sejtek **oxigén jelenlétében** cukor vagy keményítő táptalajon szaporodásnak indulnak. A megfelelő oxigén ellátást keveréssel, ún. rázatott lombikos eljárással lehet elérni, ahol a ráztatás következtében az edény falán kialakuló vékony filmréteg által megnő az anyagátadási felület, ezáltal az oxigén levegőből a folyadékba történő diffúzióját elősegítjük.
- **Levegőtől elzártan** azonban szeszes erjedés indul meg, vagyis a szénhidrát tápanyagot az élesztő etanollá fermentálja.

5.1.1 A mikrobák szaporodása

A mikrobák szaporodási formái lehetnek: **hasadás** és **sarjadzás**. (Tekintettel arra, hogy a gyakorlat vegyész hallgatók számára készült, csak a laborgyakorlathoz szükséges fogalmakat ismertetem.) Az élesztőgombák jellegzetes osztódási módja a sarjadzás, amely egy aszimmetrikus osztódást jelent. Az anyasejtről lefüződik a nála jóval kisebb leánysejt (más néven sarjsejt), és az utódok a következő ciklusban eltérően viselkednek (pl. az anyasejt hamar újabb sarjadzásba kezdhet, a sarjsejtnak növekednie kell.)



5. 1. ábra Mikrobák szaporodási fázisai folyadék fázisú kevert mintában¹²

1. **„lag” fázis:** nyugvó sejteket steril tápközegbe oltva egy ideig nincs szaporodás, mert a mikrobák hozzászoknak a tápközeghez.
2. **növekedési fázis** a sejtszám az időben exponenciálisan nő.
 $N(t) = N(0) \cdot \exp(\mu \cdot t)$, ahol μ az ún. fajlagos növekedési sebesség (a mikroba és a környezet minősége határozza meg értékét; fordítottan arányos a tenyészet generációs idejével)
3. **stacioner vagy nyugvó fázis:** a sejtszám már gyakorlatilag nem változik, a szaporodás leáll (tipikusan valamelyik tápanyag elfogyása vagy metabolitok felgyülemelése miatt).
4. **pusztulási fázis:** a sejtek öregednek, és számuk exponenciális kinetika szerint csökken.

5.1.2 Optikai denzitás

A sejtek szaporodását optikai denzitás méréssel is igazolhatjuk. Optikai denzitás mérés alatt értjük, hogy a mintaoldat adott mennyiségét küvettába téve, adott hullámhosszon megvilágítva eltérő sejtszám mellett a mért abszorbancia is eltérő lesz, vagyis a mintaoldat „sűrűsége” sejtszám tekintetében változik. Az abszorbancia és a sejtszám közötti összefüggés a jól ismert Lambert-Beer törvénnyel írható le, azonban a módszer hátránya, hogy nem tud különbséget tenni élő és nem élő sejtek között, hiszen az elhalálozott sejtek is hozzájárulnak a minta zavarosságához, és elnyelést mutatnak. Az élesztő szaporítási kísérletek kezdeti fázisaiban a Bürker-kamrás sejtszámlálás (lásd a gyakorlati részt) kiegészítéseként azonban jól alkalmazható módszer. Élesztősejtek optikai denzitását előzetes vizsgálatok alapján 300 nm hullámhosszon határozzuk meg¹³. (Javasolt egy szkennelés lefuttatása annak ellenérzésére, hogy ténylegesen melyik hullámhosszon van maximális elnyelés.)

5.2 Gyakorlati munka

Kereskedelmi forgalomban kapható Budafoki élesztő szaporítása cukortartalmú modell hulladékvíz táptalajon.

Előkészítés:

1. A minták befertőződését elkerülendő a mérés során alkalmazott eszközöket szárítószekrényben, 120 percig, 160°C-on sterilizzük a kísérletek előtt.
2. Az inkubációs idő lerövidítése érdekében az élesztőt szobahőmérsékletre melegítjük.

5.2.1 Cukortartalmú tápközeg készítése

Készítsünk 100 ml 5 g/l szacharóz, 1 g/l glükóz, 0,5 g/l fruktóz koncentrációjú tápoldatot.

A szaporítási kísérleteket 100 ml-es termosztálható Erlenmeyer-lombikban, 36°C-on végezzük. A *Saccharomyces Cerevisiae* élesztőgomba megfelelő szaporodása érdekében mérjük be 40 ml térfogatú adott cukorkoncentrációjú hulladékvizet és a következő vegyületekkel egészítsük ki:

- 0,04 g KH_2PO_4
- 0,012 g MgSO_4
- 0,08 g NH_4Cl

Ezek feloldása után adjuk hozzá az élesztőt!

- 0,0048 g Budafoki élesztő

A kísérletet 90 percig végezzük. A kiindulási mintából, majd ezt követően 30 percenként 1 ml mintát veszünk és megmérjük azok abszorbanciáját 300 nm-en (optikai denzitását). Az élesztőgombák sarjadzásával a minták abszorbanciája nő és közvetve információt ad azok sejtszámáról. Az azonnali abszorbanciamérés után elvégezzük a sejtszámlálást Bürker-kamrában. Az 1 ml mintából mikropipettával kiveszünk 0,17 mikrolitert és a sejtszuszpenziót a kamrán kialakított mélyedésbe cseppentjük, lefedjük a fedőlemezzel, beállítjuk a mikroszkópot negyvenszeres nagyításra, majd a kijelölt területeken megszámláljuk a sejteket.

5.2.2 A Bürker-kamrás sejtszámlálás menete

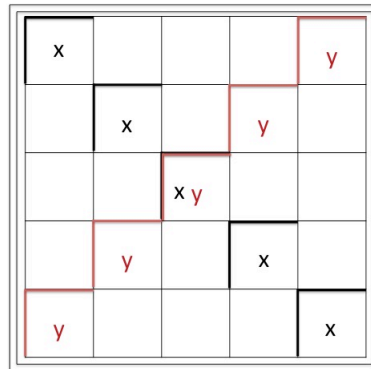
A mikroszkóp beállítása:

Objektív 1,4x nagyítás, a mikroszkópon tízszeres nagyításban látszik a hajsza. A Bürker-kamra rácsozata 40-szeres nagyításban látszik.

Elsősorban élesztők és penész-spórák számlálására használják. A Bürker-kamra két négyzethálós beosztású teret tartalmaz. A kisméretű négyzetek területe $1/400 \text{ mm}^2$, a nagyméretűek területe $1/25 \text{ mm}^2$. Mélységük fedőlemezzel való lefedésnél 0,1 mm. Az 1 milliliterben lévő sejtszámot úgy számíthatjuk ki, hogy a kisméretű négyzetekhez tartozó átlagos sejtszámot 4×10^6 -nal, a nagy négyzetekhez tartozót $2,5 \times 10^5$ -nel megszorozzuk. A Bürker-kamra két egymástól vájjal elválasztott négyzetes beosztást tartalmaz, így két különböző szuszpenzió vizsgálatára alkalmas. Eredeti elgondolás szerint a megszámlálandó négyzeteket a számlálókamra egész felületéről véletlenszerűen választjuk ki, de a nyomon követhetőség érdekében a dupla (vagy tripla) vonalak által határolt négyzet egyik sarkából indulva az átlón haladva számoljuk meg a sejteket. Ez után a másik átlóval hasonlóképpen járunk el, így az átlók keresztezési pontját jelentő négyzetet kétszer számoljuk. A számlálásnál célszerű következetesen a bal oldali és a felső kicsi négyzetet határoló vonalon lévő sejteket a négyzetbe tartozóként számolni, a jobb szélén és az alsó vonalon lévő sejteket pedig kihagyni a számolásból. Egy-egy sejtsuszpenzió sejtszámának meghatározása során

legalább 500 sejtet kell megszámolni. A sejtcsoportokat és sarjadzó élesztő sejteket egynek kell számolni és ebben az esetben sejthalmaz számot adunk meg. Amennyiben nagyon sűrű a tenyészet, számlálás előtt a mintát hígítani kell. Az érzékenység alsó határa 10^6 sejt/ml. Ezek alapján kiszámoljuk az egy kicsi négyzetre vonatkozó átlagos sejtszámot, majd felszorozzuk a megfelelő faktorial (4×10⁶-nal).

Bürker-kamrás sejtszámlálás menete



A fekete (x db) és piros (y db) vonalakon található sejteket is számoljuk és szummázzuk.

Feladat:

1. Sejtszám kiszámítása a minta 1 ml-ben, majd ennek ábrázolása az idő függvényében.
2. Megállapítandó, hogy az élesztők melyik szaporodási fázisban vannak.
3. Felírni az összefüggést az abszorbancia és a sejtszám között.

Élesztő szaporítás gyakorlathoz szükséges vegyszerek:

0,04 g KH₂PO₄

0,012 g MgSO₄

0,08 g NH₄Cl

0,0048 g Budafoki élesztő

Szacharóz

Glükóz

Fruktóz

Élesztő szaporítás gyakorlathoz szükséges eszközök:

Termosztálható Erlenmeyer lombik (Ha nincs, akkor vízfürdőt alkalmazunk.)

Termosztát

Mikroszkóp + Bürker-kamra

Spektrofotométer + küvetták

1 cm³ pipetta mintavételhez

Mikropipetta

4 db 10 ml-es mérőlombik az élesztő szuszpenziók hígításához, amennyiben szükséges

JEGYZŐKÖNYV

Alkalmazott kémia I. labor		
Jegyzőkönyv készítő neve	A biotechnológia egyik alapfolyamata: élesztő szaporítása	Dátum
		Csoport jele
<ol style="list-style-type: none">1. Mérési táblázatok: abszorbanciás és Bürker-kamrás méréshez.2. A minta 1 ml-ben lévő sejtszám ábrázolása a mérési idő függvényében.3. Megállapítandó, hogy az élesztők melyik szaporodási fázisban vannak.4. Felírni az összefüggést az abszorbancia és a sejtszám között.5. Értékelés		

6. ADIPINSAV ELŐÁLLÍTÁSA

6.1 Elméleti bevezető

Az adipinsav természetes körülmények között a répacukorlében és a melaszban található, de a zsír avasodásakor is keletkezik. Lágy savanyú-sós íze hosszan érezhető, ezért szívesen alkalmazzák bevonatokban, például gyümölcsös rágógumik esetében. Az adipinsav nem köti meg a levegő páratartalmát, ezért előszeretettel alkalmazzák hosszú tárolási idővel rendelkező por formájú élelmiszerekben ízfokozóként, pl. italporokban (maximális koncentrációja 10 g/dm^3 lehet). Az adipinsavat a konyhasó helyettesítésére is használják; emellett kozmetikumok és gyógyszerek előállításánál is alkalmazzák. Az élelmiszeri alkalmazás esetén szokásos jelzése: **E 355**¹⁴. Napi maximum beviteli mennyiség 5 mg/testsúly kg . Nincs ismert mellékhatása, hiszen a szervezetben lebomlik, vagy a vizelettel távozik.

Műanyagipari felhasználása azonban jelentősebb, mivel az adipinsavat a nejlón építőelemeként vagyis a „Nylon 66” polimer egyik alapvegyületeként használják. A „Nylon 66” adipinsav és 1,6-diamino-hexán monomer egységekből álló polimer, amely monomer egységek amid-kötéssel kapcsolódnak egymáshoz.

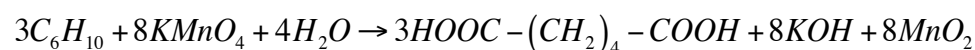
Az adipinsav előállítását többnyire ciklohexén kiindulási vegyületből végzik. A ciklohexén egy szintelen átlátszó folyadék, amely napfénynek és levegőnek hosszabb ideig kitéve peroxidosodik, ezért használat előtt ajánlatos átdesztillálni, vagy stabilizált formában tárolni. A ciklohexénben lévő szén-szén kettőskötés alapvetően addíciós reakciókban vesz részt, de a reakció körülményektől függően oxidálódhat is. Enyhe körülmények között csak a π -kötés szakad fel és vicinális diol keletkezik. Erélyes körülmények között teljes lánchasadás következik be, ilyenkor a körülményektől függően oxovegyületek (aldehidek) vagy karbonsavak képződnek.

A hagyományos ipari eljárásban alkének oxidatív hasításához erős oxidálószerként salétromsavat alkalmaznak. Laboratóriumi körülmények között forró kálium- permanganát oldattal (KMnO_4) végzik a reakciót, közben nagy mennyiségű mangán- dioxid (MnO_2) csapadék keletkezik mint melléktermék.

6.1.1 Kitekintés: adipinsav „zöldkémiai” előállítása

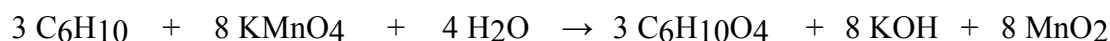
Adipinsav előállítására létezik egy „zöld” eljárás is, amely alternatívát jelent az eddig ismert reakciókra. A ciklohexén hidrogén-peroxiddal való oxidációját nátrium-volframát (Na_2WO_4) katalizálja¹⁵. Ez az eljárás környezetkímélőbb, mint a salétromsavas vagy a kálium-permanganátos reakció. Bár a reakció mechanizmusa még nem teljesen ismert, feltételezhető, hogy a wolframát ion, a permanganát ionhoz hasonló szerkezete miatt hasonló szerepet játszik a reakcióban, mint a permanganát ion, de az átmenetileg redukált wolfrám- vegyületet a hidrogén-peroxid visszaoxidálja wolframáttá, így a wolframát ion a permanganát ionnal ellentétben katalizátorként működik. Ahhoz hogy a wolframát katalizátor kifejthesse hatását fázistranszfer katalizátor használatára van szükség. Az Aliquat 336 – egy kvaterner ammónium só - a víz-oldható aniont a szerves fázisba viszi.

6.1.2 Reakcióegyenlet



Ciklohexén + kálium-permanganát + víz \rightarrow adipinsav + kálium-hidroxid + mangándioxid

Atomhatékonyság



$$M=82 \quad M=157 \quad M=18 \quad M=146 \quad M=56 \quad M=87 \text{ g/mol}$$

$$\text{atomhatékonyság} = \frac{n_{\text{termék}} \cdot M_{\text{termék}}}{\sum_{i=1}^x n_{\text{reaktáns},i} \cdot M_{\text{reaktáns},i}} = \frac{3 \cdot 146}{3 \cdot 82 + 8 \cdot 157 + 4 \cdot 18} \cdot 100 = 28\%$$

6.2 Gyakorlati munka

A gyakorlat célja

A gyakorlaton a ciklohexén oxidatív hasítását végezzük kálium-permanganát oldattal, így termékként 1,6- hexándisavat más néven adipinsavat kapunk. A cél egy szerves vegyipari alapanyag, az adipinsav előállítása, amely a „Nylon 66” polimer egyik monomerje. Szerves kémiai megközelítés szerint oxidatív lánchasítás bemutatása a ciklohexén katalitikus oxidációján keresztül.

A gyakorlat lépései

1. 250 ml-es Erlenmeyer-lombikba mérjük be 100 ml vizet, 1,6 g ciklohexént és 4,9 g kálium-permanganátot. Adjunk az oldathoz 0,8 ml 10%-os nátrium-hidroxid oldatot.
2. Fűthető mágneses keverőn végezzük a reakciót 30 percig. Figyeljünk arra, hogy a reakcióelegy 10 percen belül elérje a közel 100°C-ot, majd tartsuk ezen a hőmérsékleten 20 percen keresztül közepes erősségű keverés mellett. A jobb hőátbocsátás érdekében fedjük be alufóliával a lombikot.
3. (Amennyiben nem fűthető a mágneses keverő, akkor kevertessük a reakcióelegyet 10 percig a mágneses keverőn majd helyezzük forró vízfürdőbe 20 percre. Az anyagátadás sebességét nagyban befolyásolja a keverés, ezért a kitermelés is ettől függ.)
4. A reakcióidő letelte után a reakcióelegy egy cseppjét helyezzük szűrőpapírra. Ha lila színt észlelünk, akkor a kálium-permanganát nem reagált el teljesen. A feleslegben maradt kálium-permanganátot bontsuk el kis mennyiségű nátrium-hidrogén-szulfid oldattal.
$$2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$$
5. A reakcióelegyet szűrőpapír segítségével szűrjük, a melléktermékként keletkező mangán-dioxid eltávolítása céljából. A szűrőn maradt csapadékot forró vízzel mossuk.
6. Az anyalúgot 150 ml-es főzőpohárba töltjük, hozzáadunk néhány forrkövet és gázláng fölött óvatosan 30 ml-re pároljuk. Ha az oldat színes, kevés csontszénrel derítjük. Az oldat pH-ját még forrón állapotban koncentrált sósavval 2-esre állítjuk be, ekkor a termék kristályos állapotban válik ki. (pH-papír használata javasolt.)
7. A kivált kristályokat szobahőmérsékleten szűrjük, szárítjuk.
8. Mérjük meg a termék tömegét és számoljunk kitermelést. (A várható kitermelés 46%.)
9. Kitermelés: céltermék móljainak száma a kiindulási anyagok összmólszámához viszonyítva.

Az adipinsav előállítása c. gyakorlathoz szükséges vegyszerek:

Stabilizált ciklohexén (néhány g)
kálium- permanganát (néhány g)
nátrium-hidroxid oldat (10%)
nátrium-hidrogén-szulfid (néhány g)
cc. sósav
forrkő

Az adipinsav előállítása c. gyakorlathoz szükséges eszközök:

fűthető mágneses keverő és mágneses keverőbaba
Erlenmeyer lombik (250 ml)
Stopper
Szűrőpapír
Tölcsér
Főzőpohár (150 ml)
pH-papír

JEGYZŐKÖNYV

Alkalmazott kémia I. labor		
Jegyzőkönyv készítő neve	Adipinsav előállítása	Dátum
		Csoport jele
1. A reakció kivetelezésének leírása 2. Kitermelés számítása 3. Értékelés		

7. KEMÉNYÍTŐ IZOLÁLÁSA MEZŐGAZDASÁGI/ÉLELMISZERIPARI ALAPANYAGBÓL

7.1 Elméleti bevezető

A biomassza minél szélesebb körben történő felhasználása kulcsfontosságú mind az energiatermelés, mind pedig a **biofinomító** koncepció alkalmazásának szempontjából. A biofinomító elve, hogy a kőolaj finomítóhoz hasonlóan a biomassza minden egyes szén atomját feldolgozzuk, így a feldolgozás során keletkező hulladékokat is, és azokból vagy energiát, vagy valamilyen terméket (akár vegyipari alapanyagot) állítsunk elő.

7.1.1 A keményítő és gyártása

A keményítő felépítését tekintve α -D-glükóz molekulákból áll, azok polikondenzációja útján keletkezett különböző molekulatömegű poliszacharidok keverékének tekinthető. Kémiai képlete $(C_6H_{10}O_5)_n$, ahol n egy nagy szám. A keményítő két egymástól eltérő struktúrájú és "átlagos molekulatömegű" alkotórészből, a spirális alakú nem elágazó amilózból (20-28%) és az elágazó láncú amilopektinből (72-80%) épül fel. Az amilóz átlagos molekula tömege 50-200, míg az amilopektiné 300-2000 kDa. A polikondenzáció fokát mutató "n" - érték amilóz esetén 300-1200 tartományban, de döntően 1000 körüli értéknek, amilopektin esetében hozzávetőlegesen 5000 körüli értéknek adódik és 1500-12000 között mozog a keményítő eredetétől függően.

A keményítőgyártás legelterjedtebb nyersanyagai a magas keményítőtartalommal rendelkező gabonafélék: búza, kukorica, árpa, rizs, rozs, vagy egyéb magas keményítőtartalmú növényi raktározó szervek (módosult szár, gyökér, stb.), például a burgonya. Alapanyagtól függetlenül a keményítő izolálását sejtfeltárással kell kezdeni. Mechanikai, kémiai módszerekkel, esetenként ezek kombinált alkalmazásával a sejtfalat meg kell bontani, és az így szabaddá váló keményítőszemcséket mechanikai módszerekkel az egyéb vázanyagoktól el kell különíteni.

Szükség esetén az alapanyagot duzzasztják, hogy a vázanyagok fellazuljanak. A duzzasztás alatt a sejtek belsejében a megnövekvő ozmotikus nyomás hatására már részlegesen megkezdődik a sejtfalak felszakadása. Ezt követően mechanikai módszerek alkalmazásával (aprítás, zúzás) a sejtfalakat összetörik, és a keményítőszemcséket a vázanyagok törmelékei közül kimossák, majd a mosóvíztől ülepítéssel választják el. A nyers keményítőt a szennyezésektől (fehérjék, színező anyagok, oldott aminosavak, szerves és szervetlen sók, stb.) ismételt mosással kombinált ülepítéssel választják el. A tisztított termék, szárítást és csomagolást követően, általában légszáraz állapotban kerül felhasználásra. A fenti folyamatok mind szakaszos mind folyamatos üzemi módszerekkel megvalósíthatók. Elterjedt az áramlásban tartott és cirkuláltatott mosóvizet alkalmazó gyártási eljárás, de a laborgyakorlat során szakaszos vizes mosást alkalmazunk.

7.1.2 A keményítő tulajdonságai

A keményítő a növényre jellemző alakú és felépítésű, többé-kevésbé jellemző lineáris kiterjedést mutató, fehér színű szemcsék formájában rakódik le (lásd: melléklet a különböző növényekből izolált keményítőszemcsék mikroszkópos képéről). A szemcsék mérete néhány μm , többnyire 150 - 200 μm közötti. A keményítőmolekulák, alakjukat tekintve valamelyest

hosszirányban nyújtottak, mintegy közbülső helyet foglalnak el a gömb alakú glikogénmolekula és a szálalakú cellulózmolekula között.

A keményítő hideg vízben, etanolban nem oldódik. Vízrel összerázva gyorsabban-lassabban ülepedő szuszpenziót képez. Jódal nagyérzékenységű színreakciót ad. A reakció mind a jód, mind a keményítő kimutatására alkalmas (jodometriás indikátor!). A vizes keményítő szuszpenziót óvatosan melegítve, a keményítőszemcsék előbb duzzadnak, majd kolloid oldatot képeznek. A kolloid oldatot lehűtve, az oldat sűrű gélle dermed (keményítőcsiriz). A keményítő gélképző képessége elsősorban az amilopektin komponens jelenlétének tulajdonítható. A csirizesedés bekövetkezéséhez tartozó hőmérséklettartomány a különböző növényekből nyert keményítőkre többé-kevésbé jellemző érték, így például a burgonyakeményítő 60-65 °C - on, a búzakeményítő 70-80 °C - on csirizesedik.

7.1.3 Melléktermékek hasznosítása

A mosóvízbe sok értékes ásványi só, a mikroorganizmusok életfeltételeit biztosító tápvegyületek (aminosavak, fehérjék, cukrok, egyéb szerves hatóanyagok) oldódnak ki, illetve dúsulnak fel. Ezekben a technológiai vizekben oldott, a keményítő gyártása közben melléktermékeként nyert anyagokat bepárlással történő koncentrációt követően pl. kukoricalékvar nyerhető, amelyeket a mikrobiológiai iparban (pl.: az antibiotikumok gyártási technológiáiban) értékes alapanyagként tápoldatok készítésére használható.

A kimosás után visszamaradt vázanyag még tartalmaz valamennyi keményítőt, egyéb értékes szerves és szervetlen anyagokat, emészthető komponenseket. Ezeket elsősorban állati takarmányozásra használják.

A búzakeményítő gyártásának értékes mellékterméke a siker. A sikért aminosavak előállítására, ragasztók alapanyagaként, valamint tápszerek előállításához használják. A keményítőt pedig sok iparág, így a gyógyszeripar (formulázás), a textilipar (appreturák), a kozmetikai ipar, a robbanóanyag ipar (nitrált keményítő), a műanyagipar (komposztálható műanyag fóliák), az élelmiszeripar (sűrítőként, elfolyósított keményítőszirupként) és a szeszipar használja fel.

7.2 Gyakorlati munka

Gyakorlat célja

A gyakorlat célja a biofinomító koncepcióhoz köthető: biomassza alapanyagból termék előállítása, jelen esetben keményítő izolálása, annak mennyiségi meghatározása és mikroszkópos vizsgálata.

Elvégzendő feladatok:

1. Keményítő előállítása burgonyából, anyamg mérleg felírása és kimosódási sebesség - idő görbe felvétele.
2. Az izolált keményítő (lineáris térméret és alak szerint) mikroszkópos vizsgálata. Majd a burgonyakeményítő összehasonlítása ismert eredetű keményítővel, az ismeretlen eredetű keményítőminta azonosítása.

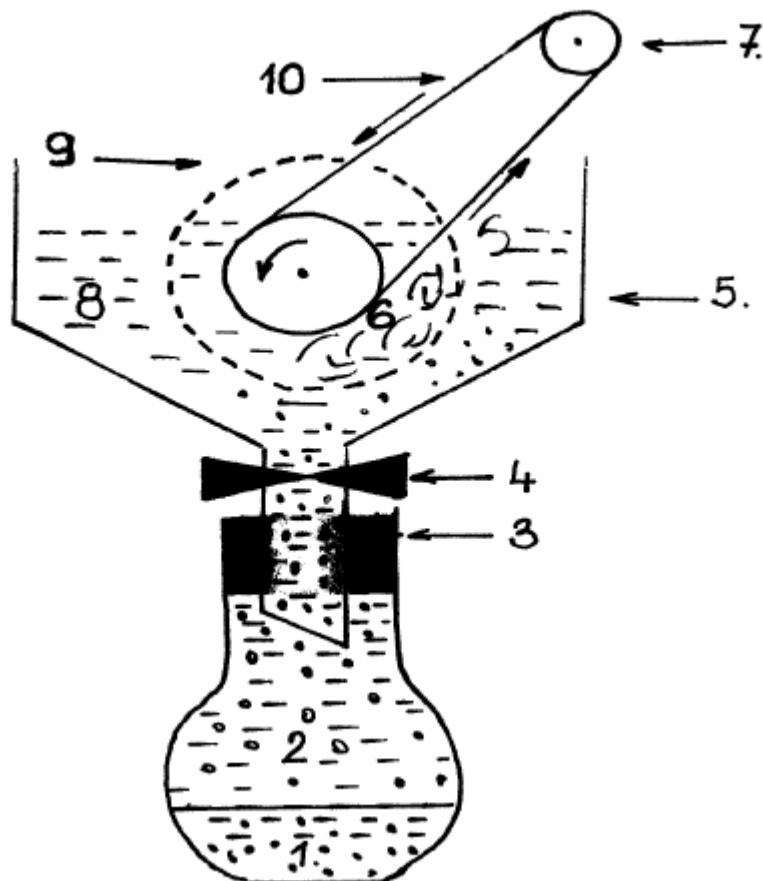
7.2.1 A burgonyakeményítő kinyerése

Kb. fél kg burgonyát pontosan lemérünk. A gumókról a szennyezéseket lemossuk, majd péppé reszeljük. A burgonyapépből mosódob alkalmazásával lehet izolálni a keményítőt.

A jelen gyakorlat során a burgonyapépből mosódob alkalmazásával izoláljuk a keményítőszemcséket. Először a mosódobot készítjük elő. A tartály alatt található csapot kinyitjuk. A csap csőcsonkjára 750 (maximum 2000) ml - es széles szájú gömblombikot folyadék tömören illesztünk. A felhelyezett lombikot feldőlés ellen egy állványhoz rögzítjük. A szitaszöveggel borított mosódobot a mosótartályból kiszerelem és töltőnyílásával felfelé a

készülék mellé, az asztalra helyezük vigyázva arra, hogy a dobot borító szitaszövet ne sérülhessen meg (elmozdulás ellen biztosítjuk). A tartályt csapvízzel jelig (körülbelül a tartály pereme alatt 5 cm - el) töltjük. Ezt követően a dobot kinyitjuk, és nyitott töltőnyílásával felfelé a tartály fölé helyezük úgy, hogy a dob tengelyének végét a tartály peremén támasztjuk meg. A burgonyapépet lehetőleg kvantitatívan a mosódobba ürítjük. Az esetlegesen az edényben maradt burgonyapépet kevés csapvízben szuszpendáljuk, majd egy mozdulattal az edény tartalmát a mosódobba öntjük. A dobot lezárjuk, majd visszaszereljük a tartályba. A rögzítéseket gondosan ellenőrizzük, majd a készüléket elindítjuk. A mosódob fordulatszámát a szabályozóval 15-20 rpm érték közé állítjuk. A fordulatszám beállítását úgy végezzük, hogy rögzítjük a forgó dob egy jellemző állapotát (pl.: mikor bukkan elő a töltőnyílás a folyadék felszínén), majd stoppert használva megszámloljuk a rögzített állapot előfordulását időegység (pl.: egy perc) alatt. A beállított fordulatszámot gondosan feljegyezzük. A burgonyapéből kimosott keményítőszemcsék a víztartály aljára szerelt lombikban fognak összegyűlni. A dob forgatását és a mosást 20 percen át folytatjuk. A kimosási idő végén a dob forgását megállítjuk. A víztartály alján lévő csapot elzárjuk. A lombikot az összegyűlt keményítővel leszereljük, helyére csapvízzel töltött új lombikot szerelünk.

A mosóberendezések vázlatos felépítését a következő ábra szemlélteti.



- (1./ keményítő, 2./ ülepítő lombik, 3./ tömítés (fürt gumidugó), 4./ egyfuratú záró-csap, 5./ mosótartály, 6./ aprított (reszelt) burgonya, 7./ szabályozható fordulatszámú motor, 8./ mosóvíz, 9./ szitaszövettel borított mosódob, 10./ erőátviteli szerkezet)

Az előbbi műveletsort még háromszor megismételjük. Amennyiben a mosótartályból a lombikok cseréje során vizet veszítünk, a vízvesztéséget a mosótartály jelre töltésével (csapvíz) pótoljuk.

A keményítő tartalmú szuszpenzió szűrése

Szívópalack, Büchner tölcsér és pontosan méretre vágott szűrőpapír segítségével vízszugárvákuum alkalmazásával eltávolítjuk a keményítő víz tartalmát. **Gyakorlati tanácsok:** a szűrőbe vágott szűrőpapír sehol ne érje el a szűrőtölcsér oldalát (különben a szemcsék egy része meg fogja kerülni a szűrő felületét és a szűrletbe fog jutni). A szűrőpapír tömegét még annak megnedvesítése előtt lemérjük. A jó tapadás elérése érdekében a szűrőpapírt benedvesítjük, majd szárazra szívatjuk. Először a leszerelt lombikban lévő folyadék tisztáját öntjük fel a szűrőre. A lombikban lévő folyadék utolsó részletével a lombik aljára ülepedett keményítőt felszuszpendáljuk, és a szuszpenziót egyetlen mozdulattal a szűrőre juttatjuk. A lombikban maradt kevés keményítőt csapvízzel szintén a szűrőre juttatjuk. Az utolsó felöntést követően a szűrőpogácsát még 10 percig szívatjuk. Ezután a szűrőpogácsát szűrőpapírral együtt eltávolítjuk, megfelelő méretű óraüvegre tesszük, nedves tömegét lemérjük.

Ezt követően a nuccspogácsát a mérésre használt óraüvegen fellazítjuk, majd meghatározzuk annak nedvességtartalmát. Ezt a nedvességtartalmat érvényesnek vesszük a következő 3 lépésben kimosott keményítőre is.

Keményítő szárazanyag tartalmának meghatározása

Ismert mennyiségű nedves keményítőt egy előre lemért, bemérő edénybe mérünk, és 105 °C - on 2 órán keresztül szárítjuk (fedőt eltávolítani!). A második óra végén az edényre a fedelét csipesszel megfogva visszahelyezzük. Az edényt 20 percig exsikkátorban hagyjuk hűlni, majd ismételt tömegméréssel megállapítjuk a keményítő minta tömegvesztését (eltávozott víz).

A kimosási folyamat végén a dobban lévő burgonyapépet a szemétygyűjtőbe kell üríteni, és a dobot tisztára kell mosni. A víztartály csapjának csonkjára megfelelő átmérőjű gumicsövet húzva, a tartályban levő vizet a csap kinyitásával a laboratóriumi kiöntőbe kell vezetni, nyitott csapállás mellett a dob belsejét vízszugárral kell kitisztítani. A tisztítási művelet befejeztével, a leürítő-csapot nyitott állásban hagyva, a dobot vissza kell helyezni a mosótartályba.

7.2.2 Mikroszkópos vizsgálat

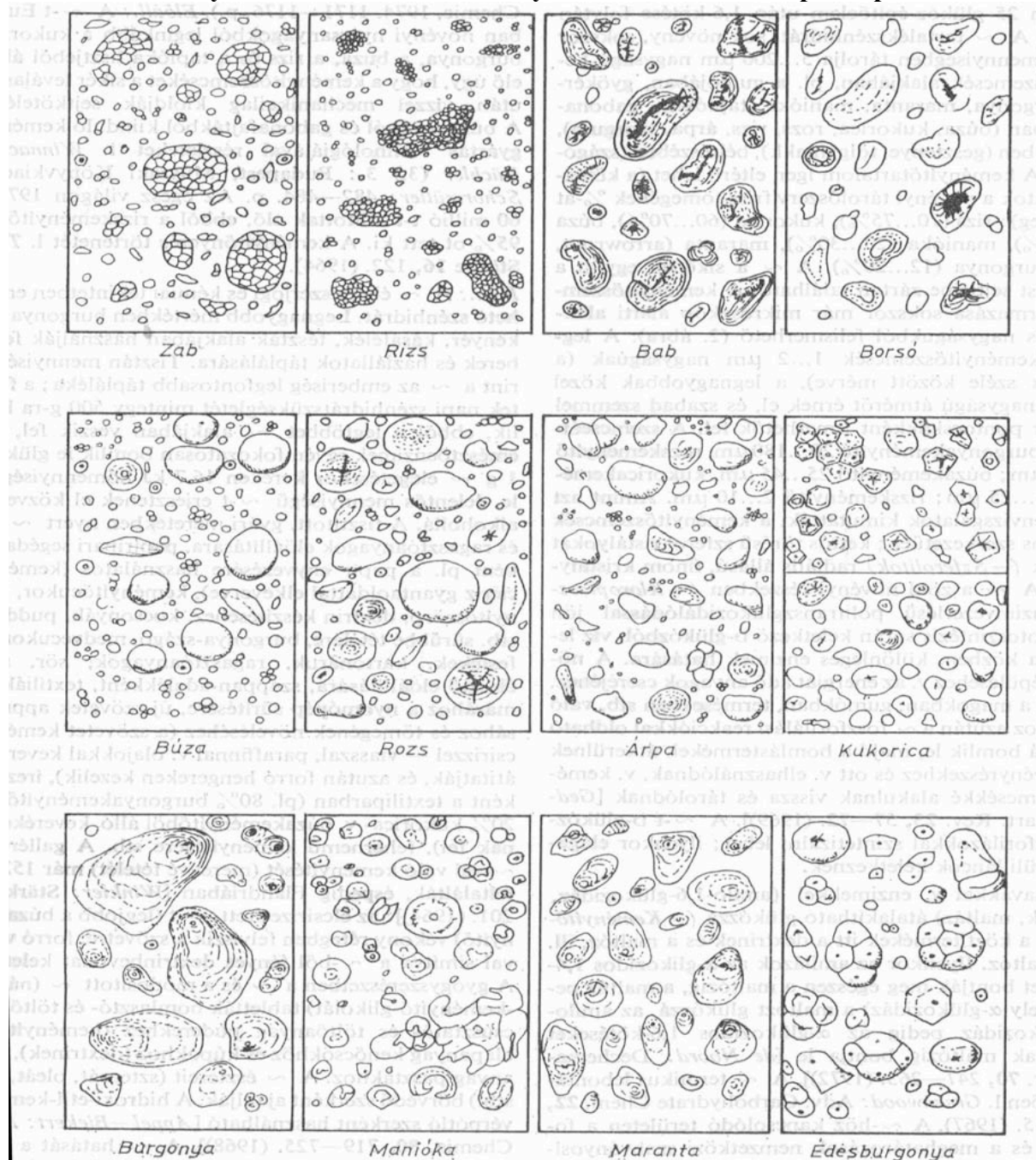
A mikroszkóp beállítása:

Objektív 1,4x nagyítás, a mikroszkópon tízszeres nagyításban látszik a hajszál.

Az izolált burgonyakeményítő, illetve egy ismeretlen eredetű keményítőt vízben szuszpendálva, úgynevezett vizes preparátum formájában vizsgáljuk. Miután már biztonsággal kezeljük (begyakoroltuk a kezelést üres állapotban) a mikroszkópot, és látjuk, hogy a preparátum jól sikerült, a mikroszkóp nagyítását válasszuk 600-800 szorosra. Ebben a nagyításban pasztázzuk végig a tárgylemezt, válasszuk ki a mikroszkópos kép egy jellemző, jól tagolt részletét. A további megfigyeléseket ezen, a mikroszkóp látómezejébe állított képen végezzük. Négyzetrács hálóval ellátott papírra rajzoljuk le a látótér képét. A jó rajz ismérvei tanulmányozhatók a mellékletként csatolt látómező mintaképeken. A látótér képének rajzolásánál törekedjünk méretarányos rajz készítésére. Állapítsuk meg néhány szemcse jellemző lineáris méreteit. A rajzot lássuk el "léptékkal".

Ezután a kiadott ismeretlen eredetű őrleményt vizsgáljuk, állapítsuk meg az őrlemény eredetét. Az azonosításhoz használjuk fel a mellékletként csatolt mikroszkópos képek ábráit. A rajzot a jegyzőkönyvhöz kell csatolni, és a rajzon fel kell tüntetni a megfigyelés során alkalmazott nagyítást.

Melléklet: Néhány különböző eredetű keményítőszemcse mikroszkópos képe



Különböző növények keményítőszemcséi 200-szoros nagyításban Gassner szerint

Felhasznált irodalom

Sólyom, L és Kudron, J.: Keményítő és keményítőipari termékek, Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1985

Römpp vegyészeti lexikon 2. kötet, Keményítő 787 o.

Dr. Past Tibor, Kémiai Technológiai laboratóriumi gyakorlatok, Egyetemi jegyzet, Pécs, 2005

Keményítő izolálása c. gyakorlat eszközei

Mosódob

Burgonyareszelő

Fénymikroszkóp tartozékokkal

Mikroszkópos vizsgálatokhoz szükséges eszközök (tárgy- és fedőlemezek, csipesz)

Keverőmotor állvánnyal, tartozékokkal (flexibilis tengely, keverőlapát)
 Textil pelenka anyag (szűréshez, mosáshoz)
 Exszikkátor
 Szerelésekhez szükséges eszközök (lombikfogók, diók, állvány)
 vegyszeres kanál, gumicső, gumi kónuszok, gumidugók, vákuum gumicső,
 Büchner tölcsér
 Szűrőpapír
 Olló
 1000, 500, 200 ml -es szívópalackok
 2000, 750 ml-es rövidnyakú, széles szájú gömblombikok
 1 és 3 l - es fazék, 3 l - es lábas
 1 vagy 2 literes mérőhenger
 25 ml - es főzőpoharak mikroszkópos vizsgálathoz
 Porcelán tálak

Szükséges anyagok
 burgonya (fél kg/csoport)

JEGYZŐKÖNYV

Alkalmazott kémia I. labor		
Jegyzőkönyv készítő neve	Keményítő izolálása mezőgazdasági/élelmiszeripari alapanyagból	Dátum
		Csoport jele
<ol style="list-style-type: none"> 1. Anyagmérleg felírása: Táblázatosan ábrázolják fél kg burgonya 4 x 20 perc mosási idő alatt az egyes sarzsokban kinyert nedves keményítő tömegét, nedvességtartalmát, szárazanyagtartalmát és a kinyert száraz keményítő tömegét. számolják ki a burgonya keményítőtartalmát tömeg-% - ban is. 2. Kimosódási sebesség - idő görbe felvétele: Ábrázolják 1 kg burgonyára vetített kinyert keményítő össztömegét kimosási idő függvényében egy diagramon. Illesszenek rá függvényt! (Ábrázolt pontok: t_1m_1; $t_2(m_1+m_2)$; $t_3(m_1+m_2+m_3)$; $t_4(m_1+m_2+m_3+m_4)$). 3. Az izolált keményítő (lineáris térméret és alak szerint) mikroszkópos vizsgálata: látkép 4. Ismeretlen eredetű keményítőminta mikroszkóppal történő azonosítása: látkép 5. Értékelés 		

8. KEMÉNYÍTŐ HIDROLÍZISE

8.1 Elméleti bevezető

A keményítő kémiai tulajdonságait egyrészt a molekulák polialkohol jellege, másrészt a molekulák poliszacharid jellege alakítja ki. A molekulák szabad hidroxil-csoportjai adják mindazokat a reakciókat, amelyeket az alifás alkoholok, illetve polialkoholok adnak, azaz:

- szervesen savakkal és karbonsavakkal is könnyen észtereszíthetők,
- éterkötések alakíthatók ki,
- oxovegyületekkel reagáltatva gyűrűs acetálokat képeznek.

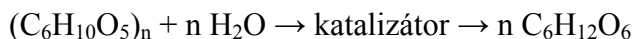
A származékok közül sok származék gyakorlati jelentőséggel is bír, vagy bírt, így például:

- salétromsavval alkotott észtere, a nitrált keményítő (helytelenül nitrokeményítő) ipari robbanóanyag,
- ecetsavval alkotott észtere gyógyszerek formulálásához használatos segédanyag, keményítőalapú ragasztók komponense,
- éter-, vagy észterkötéseket tartalmazó kopolimerje komposztálható, környezetbarát mezőgazdasági fólia és kereskedelmi csomagolóanyag.

8.1.1 A keményítóből előállítható főbb termékek

1. Duzzadó keményítő: Ragasztószerként használják.
2. Oldható (vagy módosított) keményítő: a keményítő hideg vízben nem oldódik, nem csirizesedik. A keményítőt enyhén (kis mértékben) hidrolizálva vízoldható keményítő nyerhető, amely az oldás alatt nem duzzad, vizes oldatának viszkozitása alacsonyabb az eredeti keményítő képezte koloid oldat viszkozitásánál. A keményítőt illékony, híg ásványi savakban (0,1-0,2 N) szuszpendálják, majd a csirizesedés hőfoka alatti hőfokon hidrolizálják. A kapott termék forró vízben oldódik, nem csirizesedik, az oldatot lehűtve az oldat nem kocsonyásodik. Változatlanul adja a jód-keményítő reakciót, az analitikában indikátorként használják.
3. Hidrolízissel előállítható termékek: C₆-frakciók.

A keményítő, mint a legtöbb poliszacharid lebontható, azaz hidrolizálható. A hidrolitikus lebontást, az alábbi bruttó reakcióegyenlet szerint, enzimátikus úton, vagy forró, híg ásványi savakkal főzve lehet kivitelezni.



A savas az enzimes és a kombinált hidrolízis jellemzőit foglalja össze a 1. táblázat.

1. táblázat Savas, enzimes és a kombinált hidrolízis jellemzői

Paraméterek	Savas	Savas/enzimes	Enzimes
Bontásfok	75 - 85	92 - 95	97 - 98
Glükóz tart. (%)	80 - 85	90 - 91	97 - 98
Reverzió (%)	10 - 12	5 - 8	~ 1

Katalizátorként a forró híg ásványi savakkal való bontáskor a H^+ - ionok, enzimatikus bontás esetén a bontást végző enzimek, azaz az amilázok szerepelnek.

Enzimatikusan hidrolizált keményítő: így főként az alkoholos erjesztéses eljárások számára készítenek erjeszhető cukor (maltóz) tartalmú cefréket. Általában nem szükséges izolált keményítőt használni, mivel az alkohol előállításakor a terméket desztillációval izolálják, más esetben (lásd: sörgyártás) pedig az alapanyag egyéb komponensei is beépülnek a termékbe.

2. táblázat Keményítő hidrolízisével előállítható termékek összefoglalása

Termékek	Bontásfok (DE)	Felhasználás
Maltodextrin	3-20	állományjavító
		fermentációs iparok ragasztó
Keményítő-szörpök	15-30	állományjavító, töltőanyag
	30-50	édesítőszer, konzerv
	50-75	italtechnológia, édesipar
Keményítő-cukor	60-80	édesipar
		cukrászat
Glükóz	96-98	kristályos glükóz, dextróz szörp

A 2. táblázatban szereplő DE az ún. dextróz ekvivalens, amely egy 0-100 közötti érték. A dextróz ekvivalens kifejezi a hidrolízis mértékét. Keményítőre DE=0, míg glükózra DE=100.

Dextrin: a keményítő lebontásának közbülső terméke. Előállítható, a keményítő híg illékony ásvány savval (0,2 % - os sósav, vagy salétromsav) való bepermetezését követő 120-150 °C –on végzett hőkezelésével, vagy sav alkalmazása nélkül, magasabb hőmérsékleten (170 – 190 °C) végzett hőkezeléssel. A dextrint ragasztó-, kötő-, sűrítőanyagként a kelmegyártásnál, tintagyártásnál, valamint a papíriparban használják fel.

Keményítő szörpök: Magyarországon elsősorban burgonyakeményítőt használnak szörpkészítésre. A keményítősörp készítésekor a keményítőt, keményítőre számítva 2.5 – 3 – szoros mennyiségű vízben szuszpendálják, 0,2 % - nyi kénsavat adnak hozzá, majd zárt autoklávban 120 °C – on (1 -2,5 atm) hidrolizálják addig, amíg a kivett minta jódp próbával vörösbarna színeződést nem mutat (kb. egy óra). A hidrolizátum oligoszacharidokat, glükózt

(ca. 40%) és dextrineket (ca. 40%) tartalmaz. A hidrolizátumot kalcium-karbonáttal közömbösítik, aktív szénnel derítik és szűrik. A hidrolizátumot a felhasználás céljától függően 45 – 80 % szárazanyag-tartalomra állítják be. A szörpöt az élelmiszeripar (édességgyártás, bonbon és fondant készítése), a konzervipar (gyümölcsíz) használja fel. A szörp dextrintartalma gátolja a cukor kristályosodását ezért a szörpöt tartalmazó édesipari díszítőelemek sokáig megőrzik eredeti, esztétikus formájukat.

Glükóz: előállításakor teljes hidrolízist végeznek. A hidrolízis minél teljesebbé tétele érdekében hígabb keményítő-szuszpenzióból indulnak ki, és a hidrolízis körülményei is erélyesebbek (idő, nyomás, hőmérséklet). A negatív alkoholpróbát mutató hidrolizátumot tisztítást bepárolják, beoltják és kristályosítják. A kristályosított terméket centrifugálással választják el az anyalúgtól. A kristályos glükózt még a centrifugán mossák, majd szárítják. Az élelmiszeriparban karamell készítésére, azon kívül gyógyszerformulázáshoz, tápszerkészítéshez és szorbitol (szintetikus L-aszkorbinsavgyártás alapanyaga) gyártására használják.

8.2 Gyakorlati munka

Elvégzendő feladatok:

1. Keményítő hidrolízis mértékének vizsgálata 0,1 M sósavval az idő függvényében
2. Keményítő hidrolízis mértékének vizsgálata 0,1 M kénsavval az idő függvényében
3. Redukáló cukor jelenlétének igazolása
4. Jódpróba

Készítsünk elő 2 db 250 ml-es főzőpoharat, amelyet félig töltünk vízzel. Ezt vízfürdőként használva helyezük egy háromlábra, majd Bunsen égővel melegítjük. (Mindkét főzőpohárba 4-4 db kémcső kerül.) Forráshőmérsékletet elérve csavarjuk le a lángot, hogy a víz ne lobogjon nagyon. Közben készítsünk elő 8 db kémcsövet, és feliratozzuk őket (1-8). Mérjük be mindegyik kémcsőbe 5 ml 3%-os keményítő oldatot.

Vakminta gyanánt az 1. és az 5. kémcsőbe osztott pipetta segítségével adagoljunk 3 ml Benedict oldatot, és helyezük a kémcsövet minimum 5 percre a vízfürdőbe (5-10 perc).

A 2,3,4-es számú kémcsővekbe 1 cm^3 0,1 M sósavat, majd helyezük őket a vízfürdőbe. Jegyezzük fel az időt. A forralást rendre további 5, 10, 15 percig folytassuk.

A 6,7,8-as számú kémcsővekbe 1 cm^3 0,1 M kénsavat, majd helyezük őket a vízfürdőbe. Jegyezzük fel az időt. A forralást rendre további 5, 10, 15 percig folytassuk.

A forralást követően távolítsuk el a kémcsőveket a vízfürdőből, csap alatt hűtsük le őket, majd szilárd NaHCO_3 segítségével semlegesítsük őket és helyezük át őket kémcsőállványra. Cseppentő segítségével vegyünk mintát az egyes kémcsővekből, és végezzük el a jódpróbát.

Adjunk 3 ml Benedict-oldatot a 2,3,4-es illetve a 6,7,8-as számú kémcsővekbe és tegyük vissza őket a vízfürdőbe 5 percre. Ezután ismét hűtsük le a mintákat, vizsgáljuk meg színüket és mérjük meg a keletkezett csapadék mennyiségét.

Analitika

1. Jódpróba

Lugol-oldat készítése: 5 % I_2 oldva 10 % - os vizes KI oldatban

A mintákat a továbbiakban jódpróbával vizsgáljuk. Az aktuálisan vizsgált kémcsőből üvegbottal egy csepp mintát átviszünk egy tiszta, 2-3 ml vizet tartalmazó kémcsőbe. A kémcső tartalmát a bottal összekeverjük, és hozzáadunk 1 csepp Lugol oldatot. Megfigyeljük az egyes minták Lugol oldattal adott színreakcióját. Amennyiben a szín megítélésében a minta nagyon sötét színe miatt bizonytalanok vagyunk, úgy a mintát csapvízzel fokozatosan tovább hígítjuk addig, amíg a szín biztonságosan megítélhető.

A keményítő amilózhélixének belsejébe pontosan befér a jódmolekula. Ebben az új környezetben gyenge van der Waals vonzás rögzíti őket, ez hatással van az elektronszerkezetre és az elnyelt fény hullámhosszára, így kék színű elegyet látunk. Magasabb hőmérsékleten a kék szín eltűnik. Ez a reakció kis mennyiségű keményítő (vagy jód) kimutatására is alkalmas.

2. Benedict-próba

Az oldatot a hallgatók készítik. Egy liter vízben oldjunk fel 173 gramm nátrium-citrátot, 100 gramm vízmentes nátrium-karbonátot, és 17,3 gramm réz(II)-szulfát-5-hidrátot. A reakció a Fehling-próbaéhoz hasonlóan megy végbe: a réz(II) iont az aldehid csoport réz(I) ionná redukálja, miközben az aldehid csoport oxidálódik. A réz(I) ion barna színű Cu_2O csapadékként válik le. A módszer redukáló cukrok jelenlétének kimutatására szolgál.

3. Csapadéktartalom kvantitatív meghatározása centrifugálással

A szobahőmérsékletre hűlt kémcsövek tartalmát centrifugacsövekbe (lehetőség szerint műanyag vagy üveg) dekantáljuk és centrifugáljuk. A centrifugálás során a centrifugát célszerűen 2000 1/s, vagy ezt meghaladó gyorsulást szolgáltatató fordulatszámra, és minimálisan 10 percnyi működési időre állítjuk. (A centrifuga műszerkönyvében megnézzük, hogy az éppen beszerelt rotor (a rotor típusjelzése alapján) milyen maximális fordulatszámig használható és a maximális fordulatszámhoz milyen nehézségi gyorsulás tartozik. A centrifuga rotorjába csak páros számú csövet, páronként a forgástengelyen átmenő képzeletbeli egyenes mentén elhelyezkedő helyekre szabad betenni. Táramérlegen mérve, a csövek tömegének (természetesen tartalmukat is beleértve) páronként azonosnak kell lenni. Ezért a tömegek kiegyenlítése érdekében a csövek megtöltésekor minden esetben használjunk táramérleget. A csövek térfogatát csak maximum 75-80 % - ig szabad folyadékkal feltölteni. Magasabb töltési arány esetén a rotor gyorsulásakor a folyadék egy része a rotorba, vagy a rotor köpenyébe ürülhet, elszennyezve azokat. Figyelem:

- 1./ A centrifugát nyitott fedéllel üzemeltetni balesetveszélyes! A fedél biztonsági reteszt bármilyen módon megkerülni, kitámasztani, a centrifugát nyitott fedéllel üzemeltetni tilos!
- 2./ A mozgó rotort (kikapcsolt hajtómű mellett is) kézzel, vagy bármilyen egyéb kézben tartott tárggyal fékezni tilos!
- 3./ A centrifugát csak kiegyensúlyozott tömegállapotú rotortal szabad elindítani, ill. üzemeltetni.

Jegyzőkönyv

Kémcső	sav	tartalom	Jód-próba	Benedict próba			Hidro lízis %
				Oldat színe	Csapa -dék színe	Csapadék tömege	
1	vakminta	3% keményítő oldat					
2	1 ml 0,1 M HCl adagolásával	3% keményítő oldat 5 perc savas forralás után					
3		3% keményítő oldat 10 perc savas forralás után					
4		3% keményítő oldat 15 perc savas forralás					

		után					
5	vakminta	3% keményítő oldat					
6	1 ml 0,1 M H ₂ SO ₄ adagolásával	3% keményítő oldat 5 perc savas forralás után					
7		3% keményítő oldat 10 perc savas forralás után					
8		3% keményítő oldat 15 perc savas forralás után					

A kivált Cu₂O mennyisége nem egyenértékű a jelenlévő redukáló cukrok mennyiségével, de a redukálódott rézionok mennyisége tapasztalati összefüggésbe hozható az oldat redukáló-cukor tartalmával. (A pontos redukáló cukor tartalmat Bertrand I, II, III oldatokkal végezhetjük el, de mivel ez a meghatározás hosszadalmas, így maradunk a Benedict-próbánál.) Feltételezzük, hogy a kapott Cu₂O csapadék mennyisége arányos a glükóz-tartalommal, és ez alapján kiszámoljuk a hidrolízis mértékét %-ban.

Értékelés: Hasonlítsák össze a két sav és a forralási idő hatását a hidrolízis mértékére!

A keményítő hidrolízis eszközei

Bunsen-égő, 2 db

8 db kémcső

Kémcsőállvány

250 ml-es főzőpohár 2 db

Osztott pipetta 5 ml-es

1 ml-es pipetta 2 db

cseppentő

centrifuga, centrifuga csövek (műanyag vagy üveg)

2 db stopper

A keményítő hidrolízis gyakorlathoz szükséges vegyszerek

Kálium-jodid

Jód

Réz-szulfát-5-hidrát

Nátrium-citrát

Vízmentes Nátrium-karbonát

3m%-os keményítő oldat

0,1 M HCl

0,1 M H₂SO₄

FELHASZNÁLT IRODALOM

- ¹ European Parliament, Technology options for feeding 10 billion people: Recycling agricultural, forestry & food wastes and residues for sustainable bioenergy and biomaterials, Study, September 2013, page 21,
http://www.ieep.eu/assets/1275/Recycling_agricultural_forestry_food_wastes_and_residues_for_sustainable_bioenergy_and_biomaterials_-_report.pdf
- ² Y. Sun, J. Cheng, Bioresource Technology 83 (2002) 1–11
- ³ S. Chen, J.H. Harrison, W. Liao, D. C. Elliott, C. Liu, M. D. Brown, Z. Wen, A. E. Solana, R. L. Kincaid, D. J. Stevens, Value-Added Chemicals from Animal Manure, Pacific Northwest National Laboratory, PNNL-14495, 2003
- ⁴ European Biomass Industry Association, Biomass Characteristics,
<http://www.eubia.org/index.php/about-biomass/biomass-characteristics> letöltve 2014. Június 29.
- ⁵ FAO, Bioenergy conversion technologies, <http://www.fao.org/docrep/t1804e/t1804e06.htm>, letöltve 2014. Július 29.
- ⁶ Production and Testing of Ethyl and Methyl Esters, University of Idaho, Dec 1994
- ⁷ Kovács F, Hancsók J: A repce- és napraforgóolaj átészterezése motorhajtóanyaggá, előadás <http://vikkk.vein.hu/publix/hjcsopot/Biodizel.pdf>, letöltve 2014. Augusztus 1.
- ⁸ Journey to Forever: Make your own biodiesel,
http://journeytoforever.org/biodiesel_make.html letöltve 2014. Augusztus 1.
- ⁹ Vegyipari Műveletek Félüzemi Laboratóriumi gyakorlatok Praktikum, egyeztetmi jegyzet, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2000
- ¹⁰ Vegyipari Műveletek Laboratóriumi gyakorlatok, egyetemi jegyzet, Egyetemi Kiadó, Veszprém, 1994
- ¹¹ Hetényi, Kata Zsuzsanna, Biofinomító technológiainak optimalása, Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék, 2010, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest
- ¹² Dr. Sveiczter Ákos, Mikrobiológia, BME egyetemi jegyzet, 2008
- ¹³ Kordisz Virág, Cukorcirok préselé betöményítése során keletkező hulladékvíz kezelése, Bsc szakdolgozat, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék, 2013
- ¹⁴ www.wikipedia.org.hu/adipinsav
- ¹⁵ ELTE, Zöldkémia laborgyakorlat, Adipinsav előállítása zöldémiai úton