



Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem

Biológia Tudományi Doktori Iskola

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**Mikroszennyezők eltávolítása szennyvízből bioremediációs módszer
segítségével**

Rápó Eszter

DOI: 10.54598/003110

Gödöllő, Magyarország

2022

Cím: Mikroszennyezők eltávolítása szennyvízből bioremediációs módszer segítségével

Tudományág: Biológia-tudomány, környezeti kémia, környezettudomány

A doktori iskola neve: Biológia Tudományi Doktori Iskola

Vezetője: Prof. Dr. Zoltán Nagy
Intézetigazgató, egyetemi tanár (DSc.habil)
MATE, Mezőgazdaság- és Környezettudományi Kar
Növénytan és Ökofiziológiai Intézet
MTA Tanszéki Növénytan és Növényökológiai
Kutatócsoport

Témavezetők: Dr. habil. Tonk Szende-Ágnes
Docens
Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Kolozsvári
Kar, Környezettudomány tanszék

Dr. Posta Katalin
Csoportvezető, egyetemi tanár (DSc.habil)
MATE, Mezőgazdaság- és Környezettudományi Kar
Genetikai, Mikrobiológiai- és Biotechnológiai Intézet,
Mikrobiológiai és Környezettoxikológiai Csoport

.....
a doktori iskola vezetője

.....
témavezető

ELŐZMÉNYEK, KITŰZÖTT CÉLOK

A víz létfontosságú természeti erőforrás, mivel az élet előfeltétele, és tulajdonságai miatt a különböző ipari ágazatokban a termelés kulcsfontosságú alapeleme. A víz megfelelő minőségben és mennyiségben fontos nyersanyag, és mint ilyen, előállításra fontos feladat.

Globális szinten becslések szerint a szennyvíz 80%-a megfelelő kezelés nélkül kerül a környezetbe (UNESCO, 2017). Az Egyesült Nemzetek Szervezetének (ENSZ) 2017. évi vízügyi világjelentése ráadásul olyan új és gyorsan terjedő szennyezőanyagokra hívja fel a figyelmet, amelyek egyértelmű tudás- és kutatási hiányosságot jelentenek. Az ilyen szennyezőanyagok közé tartozik a szerves (gyógyszermaradványok, növényvédő szerek, festékek) és szervesetlen (nehézfémek, cianidok) mikroszennyező anyagok családja.

A mikroszennyezők olyan szennyező anyagok, amelyek nagyon alacsony koncentrációban ($\mu\text{g/l}$, ng/l) fordulnak elő a környezetben. A mikroszennyező anyagok hosszú távú hatása az emberre és a környezetre még nem ismert és nem bizonyított. Ezért elengedhetetlen olyan kutatások elvégzése, amelyek segítenek megérteni e szennyező anyagok dinamikáját, a környezetre és a szervezetre gyakorolt hatásukat, valamint olyan módszerek kifejlesztése, amelyekkel eltávolíthatók a szennyvízből. Mivel az új szennyező anyagokra vonatkozó szabályozás hiányzik, megfelelő tanulmányokat kell végezni a szabályozás kialakításához (Afsane Chavoshani et al., 2020).

Az emberiség ősidők óta használ olyan anyagokat, amelyek képesek más anyagokat megfesteni, kezdetben állati és növényi eredetű természetes színekkel dolgoztak. Napjainkban azonban a modern textilipar szintetikus színezékeket használ termékei színezésére, amelyek erős színű szerves anyagokat tartalmazó szennyvizet termelnek (Salleh et al., 2011).

A szervesetlen mikroszennyezők közé tartoznak a nehézfémek. Az utóbbi években egyre nagyobb ökológiai és globális közegészségügyi aggodalomra ad okot a környezet fémszennyezése. A kadmium, amely talán az egyik legmérgezőbb nehézfém, nagyfokú mobilitása, bioakkumulációja és nagyfokú oldhatósága miatt komoly aggodalomra ad okot, ami miatt létfontosságú az ipari szennyvizekből való eltávolítása. (Bashir et al., 2018).

A fő probléma az, hogy a szennyvíztisztító telepek a jelenleg alkalmazott technológiával nem tudják teljes mértékben eltávolítani ezeket az anyagokat, így azok a felszíni vizekbe szivároghatnak, és az ivóvízbe kerülhetnek, amely aztán visszakerül a szervezetbe. A megfelelő eltávolítás nagyon drága beruházásokat igényel. Ugyanakkor a helyzetet bonyolítja, hogy bizonyos kezelési technológiák még az eredetnél is több veszélyes anyag (metabolit) keletkezéséhez vezethetnek.

1.1. Célok

Ez a disszertáció hat kutatáson (amelyek közül egy felülvizsgálat alatt áll) és egy recenzíós cikken alapul, amelyek nemzetközileg elfogadott, impakt faktorral rendelkező tudományos cikkek, valamint egy egyetemi jegyzet. Mindezen dolgozatok fő gondolata és témája a szerves, szintetikus előállított színezékek és kadmium mikroszennyező anyagok vízből történő eltávolítása környezetbarát bioremediációs technikákkal. Kutatásunkban adszorpciós technikákat alkalmaztunk a megjelenő szennyezőanyagok eltávolítására. Adsorbensként háztartási és ipari hulladékot, a kadmium esetében pedig kozmetikai agyagot használtunk.

A dolgozat első célja egy alternatív remediációs módszer kidolgozása volt a szervetlen és szerves mikroszennyezők eltávolítására, valamint az optimális festékeltávolítási feltételek meghatározása. A dolgozat másik kiemelt célja az adszorbensek (tojáshéj, sörélesztő, Aslavital kozmetikai agyag) és a szennyezőanyagok jellemzése ismert és gyakorlatias analitikai módszerekkel.

Az analitikai műszeres vizsgálatok segítenek az adszorpciós mechanizmus megismerésében, mivel a mérések betekintést nyújtanak az adszorbens és a szennyezőanyag kémiai, fizikai és felületi tulajdonságaiba. Az adszorpciós mechanizmusok további megértéséhez a nagy műszeres eredmények mellett matematikai modelleket is végeztünk.

ANYAG ÉS MÓDSZER

Adszorbens előkészítése a festékeltávolításhoz

A dolgozat két hulladék, a tojáshéj és a sörélesztő adszorbens jellemzőit, adszorpciós kapacitását, festékeltávolítási tulajdonságait és optimalizálását vizsgálja.

A *tojáshéj*akat konyhai hulladékból gyűjtöttük. A bomlás megakadályozása és a szennyező részecskék eltávolítása érdekében a mintákat többször mostuk csapvízzel, majd deionizált vízzel (MilliQ), végül szárítószekrényben (Memmert UN75 PLUS) 80 °C-on szárítottuk a tömegegyensúly eléréséig. A mintákat a későbbi felhasználásig légmentesen záródó dobozban tároltuk. A szárított tojáshéjakat négy különböző formában használtuk fel: (1) kb. 0,5 cm átmérőjű tojáshéjegységek a szerkezetvizsgálathoz; (2) porított; (3) kalcinált és (4) alginát gyöngybe ágyazott az adszorpciós vizsgálathoz.

(1) A csirke tojáshéj szerkezetének tanulmányozásához a festékadszorpció előtt és után vékony metszeteket készítettünk. (2) A szárított tojáshéjat mozsárban összetörtük, Bosch TSM6A013B elektromos darálóval aprítottuk, majd geológiai szitával különböző szemcseméretre állítottuk be (kezelés $\leq 160 \mu\text{m}$, 160 - 315 μm). A tojáshéjport fizikai vagy kémiai előkezelés nélkül használtuk adszorbensként. (3) A 160 μm szemcseméretű porított tojáshéjat 1000 °C-on 4 órán keresztül kalcináltuk egy Nabertherm 30 - 3000 °C-os kemencében. (4) Vizsgálatunkban a tojáshéj

immobilizált formában való adszorpciós kapacitását is vizsgáltuk, amikor 1,5 g tojáshéjat 30 ml ionmentesített víz, 1 g nátrium-alginát, 2 ml ET-OH keverékében 200 ml 0,2 M CaCl_2 oldatba cseppentettünk egy injekciós tű segítségével, hogy kis gyöngyök alakuljanak ki.

A *Saccharomyces cerevisiae* élesztőt (BY) egy romániai sörgyárból szállították, és előkészítés után bioszorbensként használták. A sörfőzés során néhány erjesztési ciklus után a sörélesztő mellékterméket liofilizálták. A vizes oldatban lévő élesztő liofilizálásához a Telstar Cryodos 50 liofilizáló rendszert használtuk, ez $-30\text{ }^\circ\text{C}$ -on és 4×10^{-2} mbar nyomáson működik. Az élesztőoldatot 50 ml-es centrifugacsövekbe helyeztük és $-80\text{ }^\circ\text{C}$ -on lefagyasztottuk, majd a liofilizáló rendszer elosztócsöveire szereltük. A liofilizációt addig végeztük, amíg a minták teljesen kiszáradtak (24 óra).

Az Aslavital kozmetikai agyag adszorbensre és a kísérleti tervre vonatkozó részletek. A kutatásban használt adszorbens (ACC) egy bizonyos Aslavital diatómaföld (100%-ban természetes diatóma agyag), amelyet a Farmec S.A. gyárt és forgalmaz, a Pădurea Craiului hegységből származik, ezért jól meghatározott kémiai és ásványi összetételű.

Adszorpciót befolyásoló tényezők

A folyadékfázisú adszorpció hatékonysága és ezáltal a vízkezelési folyamat optimális működése számos paramétertől függ. A leginkább vizsgált befolyásoló tényezőket (kezdeti festékkoncentráció, a vizes oldat pH-ja, az adszorbens térfogata és részecskemérete, valamint a hőmérséklet) a festék (indikátorok és textilfestékek) és a Cd^{2+} adszorpciójánál különböző adszorbensekkel (tojáshéj, élesztő és ACC) kapott eredményein keresztül mutatjuk be az eredmények és megbeszélés részben. Továbbá eredményeinket összehasonlítjuk az elmúlt öt év (2017-2021) kutatási eredményeivel. A kapott eredmények alapján általános tendenciákat fogalmazunk meg, figyelembe véve a tényezők hatását.

Analitikai mérések

A bioszorpciós folyamat tanulmányozására, a szennyező anyagok és az adszorbensek jellemzésére, valamint az adszorpciós mechanizmus tanulmányozására az adszorbens és a mikroszennyező anyag között az analitikai technikák széles skáláját alkalmazzák.

Az adszorpciós folyamatban UV-Vis spektrofotométer és atomadszorpciós spektrométer segítségével határoztuk meg a szennyezők koncentrációját a vizes oldatban. A bioszorbens morfológia vizualizálására és elemi összetételének tanulmányozására SEM és EDX vizsgálatokat végeztünk. Továbbá, FTIR, Raman analízist végeztünk az adszorbens funkcionális csoportjainak meghatározására, a bioszorbens aktív helyeinek meghatározása. TGA segítségével tanulmányoztuk a tojáshéj termikus stabilitásra vonatkozó információkat. A kozmetikai adszorbens kristályszerkezetét röntgendiffrakcióval (XRD) határoztuk meg.

Matematikai modellek

Az izoterma modell az adszorbeált anyag mennyiségét az oldat koncentrációjának függvényében fejezi ki. A négy, leggyakrabban használt (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich) kétparaméteres, lineáris formájú izotermamodellt használtunk mind a hat cikkben, amelyre ez a dolgozat épül.

A RR és élesztő adszorpciós mechanizmusának további feltárása érdekében az előbbi négy lineáris, kétparaméteres izotermamodell mellett a Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich kétparaméteres és a Liu, Toth, Kahn, Sips, Redlich-Peterson és Radke-Prausnitz háromparaméteres izotermamodellek nemlineáris változatait is vizsgáltuk. A modelleket olyan adszorpciós kísérletekre számoltuk ki, ahol 1,5 g/100 ml élesztőt folyamatosan kevertettünk (700 rpm) szakaszos üzemmódban 5-1000 mg/l RR festékkel 330 percig, pH = 6, T = 20±1 °C mellett.

Cd²⁺ és agyag adszorpció esetén a Langmuir, Freundlich, Temkin kétparaméteres és Liu, Toth és Kahn háromparaméteres izoterma modellek nemlineáris változatait vizsgáltuk.

A kinetikai (pszeudo-első (Lagergren) és másodrendű (Ho és McKay)) modellek mellett az adszorpció mechanizmusa a diffúzióval is leírható, amelyet az adszorpciós jelenségek határoznak meg.

EREDMÉNYEK

A kiindulási kísérleti paraméterek változásának hatása a festékkadszorpcióra

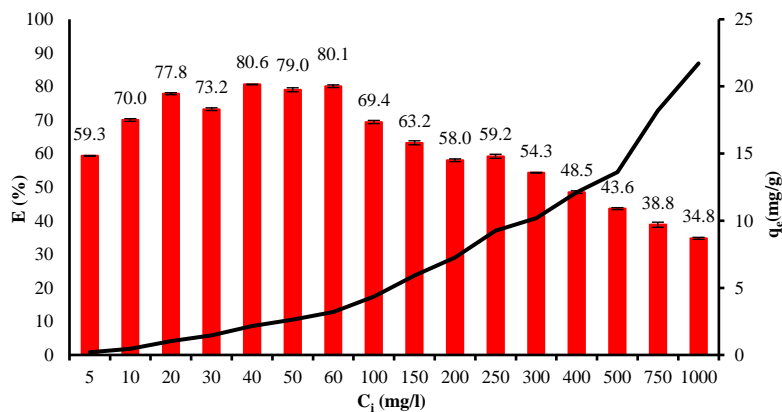
A kiindulási mikroszennyező koncentrációjának hatása

A kezdeti festékkoncentráció hatása a festékkoncentráció és az adszorbens felületén rendelkezésre álló kötőhelyek közötti közvetlen kapcsolatra támaszkodik (Ta Wee Seow and Chi Kim Lim, 2016). Kutatásunk során a CR, BPB anionos és MB, MG kationos indikátorok porított tojáshéj általi adszorbens hatását vizsgáltuk különböző kiindulási festékkoncentrációkkal 10-50 mg/l között. A CR, MB és MG esetében a kezdeti festékkoncentráció növekedésével az adszorpciós kapacitás növekedett, míg a BPB esetében nem volt ilyen trend kimutatható.

Hasonló trendet figyeltünk meg a RBV-5R festék adszorpciójakor a porított és kalcinált tojáshéj felületén ($C_i = 20-100$ mg/l). A porított tojáshéj adszorpciójához képest a kalcinált tojáshéj esetében nem volt megfigyelhető egyértelmű tendencia a koncentráció növekedését illetően.

Jelen tanulmányban az RR koncentráció hatását is vizsgáltuk a sörélesztő adszorpciójára egy szélesebb koncentrációtartományban (1. ábra). A kísérletekben 16 különböző koncentráció értéket használtunk, 5-1000 mg/l között. Megfigyeltük a festékeltávolítás hatékonyságának kezdeti növekedését, amely 40 mg/l koncentrációnál érte el maximális a 80,6 %-os hatékonyságot. A hatékonyság növekedése azzal magyarázható, hogy alacsonyabb koncentrációknál több aktív

kötőhely állt rendelkezésre a festékmolekulák megkötésére. A 40, 50 és 60 mg/l koncentrációknál a hatékonyság majdnem állandó volt, mivel az aktív helyek telítettek voltak. A telítődés után a kötőhelyek száma korlátozott volt. Az egyensúlyban maximálisan megkötött anyagmennyiség (q_e) vizsgálatakor a q_e a koncentráció növekedésével nőtt ($q_{e;5 \text{ mg/l}} = 0,2 \text{ mg/g}$; $q_{e;1000 \text{ mg/l}} = 21,7 \text{ mg/g}$).



1. Ábra. A kiindulási RR festék koncentrációjának hatása az élesztő felületén történő adszorpcióra, $C_i = 5\text{--}1000 \text{ mg/l}$, 1.5 g élesztő, 700 rpm, $\text{pH} = 6.0 \pm 0.2$, $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

A festékoldat kémhatásának vizsgálata

Kutatásunk során az indikátorfestékek vizes oldatainak pH-ját ($\text{pH}=2\text{--}10$) változtatva vizsgáltuk az adszorpciós folyamatokat. A CR színezék legnagyobb adszorpciós hatékonyságát $\text{pH}=2$ -nél kaptuk, de $E\%$ minden esetben 93% felett volt. A BPB színezékek legnagyobb hatékonysága szintén $\text{pH}=2$ -nél volt ($E=67\%$). Az MB esetében az adszorpció $\text{pH}=10$ -nél volt a leghatékonyabb, 75%-os hatékonyságot ért el, amíg a legalacsonyabb $\text{pH}=2$ -nél, ahol $E=14\%$ volt. Elmondható, hogy a BPB anionos festék a savas közeget, míg az MB kationos festék a bázikus közeget részesítette előnyben, míg a CR és az MG esetében nem volt jelentős változás, mivel a hatékonyság minden pH -nál magas volt.

A reaktív festékek, így az RBV-5R, RR és RB is anionos természetűek. Ez a tulajdonság azt jelenti, hogy a színezékek savas közegben nagyobb hatékonysággal adszorbeálhatók. A porított tojásbőr felületén történő adszorpció esetében a festék savas közegben adszorbeálódott a legnagyobb hatékonysággal ($\text{pH} = 2$ -nél, az $E > 94\%$), másrészt $\text{pH} = 11$ -nél volt a legalacsonyabb ($E=54,69\%$). A porított tojásbőrrel ellentétben a kalcinált tojásbőr esetében nem volt jelentős változás az E és q_e értékekben. A kutatásunkban használt kalcinált tojásbőr CaO -t tartalmaz, amely lúgos kémhatású, és nagymértékben befolyásolja a vizes közeg pH-ját. Az adszorpciós kísérletek végén az oldatokat leszűrtük, és a szűrlet pH-ját ellenőriztük. Minden oldat pH-ja 11 körüli értéket mutatott. A legnagyobb adszorpciós hatékonyságot az RR és RB színezékek esetében $\text{pH}=3$ -nál érték el ($E_{RR}=98,33\%$; $E_{RB}=99\%$). Feltételezéseink az RR festék élesztővel történő adszorpciója esetén is

igazolódta, mivel a legnagyobb hatékonyságot (88,5%) pH=3-nál értük el, a legkisebbet pH=11-nél, ahol E=46,5%.

Az adszorbens mennyiségének hatása

A biomassza mennyisége fontos tényező az adszorpciós folyamatban. Elméletileg minél nagyobb mennyiségű adszorbens van jelen a vizes közegben, annál több kötőhely áll a festékmolekulák rendelkezésére. Kutatásunkban különböző kiindulási mennyiségű porított- (0,5; 1; 1,5; 1,5; 2; 2,5 g) és kalcinált tojánhéj (0,5; 1; 1,5; 1,5; 2 g), valamint élesztő (0,5; 1; 1,5; 1,5; 2; 2,5 g) adszorpciós paramétereit vizsgáltuk. Az adszorbens mennyiségének (porított tojánhéj) növelésével a RBV-5R eltávolítási hatékonysága is nőtt 1,5 g/100 ml-ig, de utána elérte a telítődést. Az eredmények alapján, a RBV-5R eltávolításakor a legnagyobb hatékonyságot ($E\% = 96,83$) 1,5 g kalcinált tojánhéjra kaptuk ($E\% = 96,83$). A RR festék adszorpciós hatékonysága 1 g adszorbens esetén volt a legmagasabb, ahol $E=97,83\%$, míg 1,5 g adszorbens esetén $E=97,33\%$ -ot kaptunk. Látható egy nagyrészt állandó, viszont enyhén csökkenő tendencia. Másrészt a RB festék adszorpciója akkor volt a legnagyobb, amikor 1,5 g kalcinált tojánhéjjal adszorbeáltuk ($E=98,83\%$), a legkisebb ($E=92\%$), amikor 0,5 g kalcinált tojánhéjat adtunk a festékoldathoz. Vizsgálatunkban a legnagyobb hatékonyságot 2,5 g élesztő hozzáadásával értük el 5 mg/l RR festékoldat-szuszpenzióban (4e. ábra). Másrészt a q_e 0,59 mg/g-ról 0,13 mg/g-ra csökkent a tömeg növelésével.

A szemcseméret hatása

A szakaszos módszerrel történő adszorpció során a kisebb részecskeméretű nagyobb adszorpciós kapacitást és hatékonyságot eredményeznek, mivel több aktív hely áll rendelkezésre a kötődéshez. A festék eltávolításának mértéke csökkenő tendenciát mutat a részecskeméret növekedésével. Mind a bioszorpciós kapacitás (1,26; 1,23; 1,21), mind a hatékonyság (94,39; 92,09; 90,87) csökken a tojánhéjpor részecskeméretének növekedésével (160 μm ; 315 μm ; nem beállított).

A kevertetés sebességének hatása

A RBV-5R ruhafesték és a porított tojánhéj adszorpciójával végzett kísérleteinkben a festék eltávolításának hatékonysága (82; 96,6%) a rázási sebesség (350; 700 rpm) növekedésével nőtt.

A festékoldat hőmérsékletének hatása

A hőmérséklet az adszorbenstől és a szennyezőtől függően különbözőképpen befolyásolhatja a szorpció hatékonyságát. A hatékonyság 20 °C-on 94,4%, 30 °C-on 92,4%, 40 °C-on pedig 89,7% volt a porított tojánhéj és RBV-5R festék esetében. Megfigyelhető, hogy a hatékonyság és az egyensúlyban lévő mennyiség a vizes közeg hőmérsékletének növekedésével csökken. Hasonló eredményeket kaptunk kalcinált tojánhéj és RBV-5R festék esetében is, de alacsonyabb hatásfokkal (20 °C: 96,83, 30 °C: 93,17, 40 °C: 89,33). Ezt azért vártuk, mert a molekulák hőmozgása a hőmérséklet növelésével fokozódik, és így az adszorpció csökken. Vizsgálatunkban

az RR festék sörgyári hulladékkal történő eltávolításánál mind a hatékonyság, mind a q_e csökkent a hőmérséklet növekedésével. 20 °C-on a hatékonyság és az egyensúlyban maximálisan megkötött mennyiség 94,4%/1,04 mg/g, míg 30 °C-on 92,4%/0,82 mg/g, 40 °C-on pedig 89,7%/0,79 mg/g volt. Az eredmények azt mutatják, hogy a szorpció gyenge Van der Waals és dipólereknek és kötéseknek tulajdonítható.

A kezdeti hőmérséklet adszorpcióra gyakorolt hatásának vizsgálata után **termodinamikai paramétereiket** számoltunk. A termodinamikai adatok alapján elmondható, hogy az RBV-5R festék bioszorpciója tojánhéj (porított és kalcinált) felületén spontán és endoterm folyamat. A fizikai adszorpció a festékmolekulák és a tojánhéj felülete között megy végbe. A kapott entalpiaérték alapján az adszorpció endoterm folyamat és a fizikai adszorpció jön létre az élesztő és a RR festék között is.

Az adszorbens tulajdonságának hatása

A bioszorbens jellege nagy jelentőséggel bír az adszorpció teljesítménye szempontjából: a kötőhelyek elérhetősége, a növekedés (élő biomassza esetén) és a kezelés története, fizikai vagy kémiai módosítása. A kalcinált tojánhéj köti meg a festéket a legnagyobb hatékonysággal (96.83%), szemben a porított 95.07% és alginát gyöngybe ágyazott 89.78% tojánhéjjal. Azonos kísérleti körülmények között a porított tojánhéjjal az adszorpciós egyensúlyi idő 300 perc körül volt, míg a kalcinált tojánhéjjal 30 perc, az alginát gyöngyökbe ágyazott tojánhéj esetében pedig ez az idő 390 perc volt. Mindezt figyelembe véve előnyösebb a kalcinált tojánhéj használata.

A festékadszorpció analitikai mérései

Morfológia és elemi összetétel

A tojánhéj vékonycsiszolat

A tojánhéj minden rétege más-más összetételű. Az adszorpció után a membrán, a mammilla és a kutikularétegben megjelennek a festékmolekula jellegzetes elemei, nevezetesen a N, S és Cu, ami bizonyítja a tojánhéj adszorpciós képességét. Az oszlopos kalcitkristályokból álló paliszád, szivacsos réteg Ca-t, O-t és C-t tartalmaz. A tojánhéjön végzett adszorpciós kísérlet után a magnézium mennyisége megnőtt, de a festék jellegzetes elemeit (Cu, S, N, O) nem lehetett kimutatni, ami arra utal, hogy a festék még 2 g/l festékoldat alkalmazása esetén sem jutott el a tojánhéj belső rétegébe, feltehetően a tojánhéj rétegének szerkezete és/vagy összetétele miatt.

Porított tojánhéj

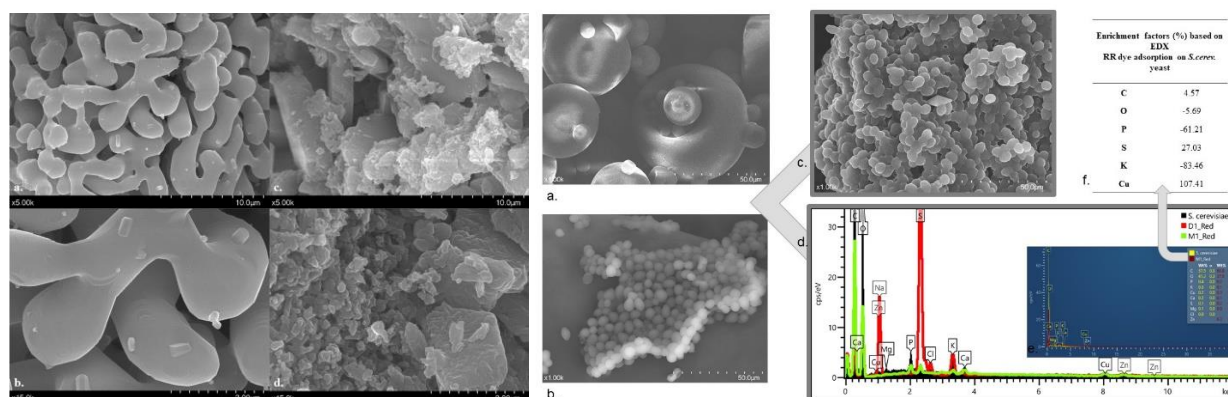
A homogén tojánhéjpor felületi jellemzését (morfológia és textúra) az adszorpció előtt és után pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM) határoztuk meg. Megfigyeltük, hogy a tojánhéj porózus,

térhálós szerkezete eltűnik a kontrollmintához képest. A festékekkel való érintkezés után a felület simábbá vált, mintha csiszolták volna, láthatóan kevesebb és kisebb pórusokkal.

A kapott EDX eredmények 17 elemzés átlagai és standard eltérései ($C_{RBV-5R}=100 \text{ mg/L}$, $160 \mu\text{m}$). A kontrollminta magas arányban tartalmaz szenet (23 ± 9 tömegszázalék), oxigént (44 ± 1 tömegszázalék) és kalciumot (29 ± 10 tömegszázalék). Az RBV-5R festék szénből ($33,5\pm 2$ tömegszázalék), oxigénből (38 ± 11 tömegszázalék), nitrogénből ($2,4\pm 5$ tömegszázalék), kénből ($0,6\pm 0,8$ tömegszázalék) és nyomokban rézből ($0,08\pm 0,15$ tömegszázalék) áll, amely a tojás héj összetételében a bioszorpció után jelenik meg. Az S és a Cu megjelenése és a megnövekedett N-mennyiség egyértelműen bizonyítja a tojás héj RBV-5R adszorpciós képességét.

Kalcinált tojás héj

A SEM ábrákon (2A. ábra) a kalcinált tojás héj porózus szerkezete figyelhető meg a szabálytalan alakú struktúrák között. Továbbá a felületen néhány apró, körülbelül 300 nm-es kristály is megtalálható. Az adszorpciót követően ez a porózus és szabálytalan szerkezet eltűnik, a festék molekulái kitöltik a "hézagokat". Az EDX eredmények alapján az adszorpció után minden esetben megfigyelhető a Ca csökkenése, a C és O növekedése a festék adszorpció utáni oldódás miatt. RBV-5R adszorpció után a C és a N mennyisége több, mint 500%-kal nőtt, ami jellemzően a festékből származik, mivel az a festékről van szó. A S kis mennyiségben való megjelenése (az RR, RB festékeknek megfelelően jelenik meg a festéktartalomban) a festékmolekulák kalcinált tojás héj felületén történő megkötésére utal.



2. Ábra. A. SEM (a, b) kontrol és (c, d) 2 g/l RBV-5R festéket adszorbeált kalcinált tojás héj B. Adsorbens jellemzése, ahol SEM mikroszkópos felvételek (a) RR festék, (b) kontroll *S.cerev.* (c) 1 g/l RR festéket adszorbeált élesztő; EDX spektrumok (d) *S.cerev.* (fekete), RR festék (piros), élesztőminta RR adszorpció után (zöld), (e) *S.cerev.* (sárga), élesztőminta RR adszorpció után (piros); f) EDX-méréseken alapuló dúsítási faktorok

Sörélesztő

Az adszorpció során használt élesztő és RR festék felületi morfológiai tulajdonságait SEM-al vizsgáltuk. Megfigyelhető a festék gömb alakú, sejtes, különleges alakú szerkezete (2B. ábra).

Adszorpció után a porózus szerkezet eltűnik, ami a csúcsok összetételében látható, a sejtek összeolvadni látszanak, látható továbbá a sejtmorfológiai különbség (2B. ábra). Feltehetően a folyamat hatására a szerkezet megváltozott és a "rések" telítődtek a festékmolekulákkal.

Az EDX spektrumok szerint a festékekkel adszorbeált élesztő C, O, P, S, K és Cu elemi csúcsai a kontrollmintához képest eltérő intenzitást mutattak. A festék nyomokban S-t ($0,16 \pm 0,06$) és Cu-t ($0,56 \pm 0,34$ tömegszázalék) tartalmaz, a festékfelvétel miatti adszorpció után az élesztőminta Cu-t tartalmazott. A dúsítási faktorok eredménye alapján megnőtt a C és S mennyisége.

Funkcionális csoportok meghatározása, felületi kémia

Tojáskehéj felületi kémia RBV-5R adszorpció előtt és után

Az adszorpciót követően új sávok jelentek meg az FTIR spektrumokban, többek között a festékre jellemző szulfoncsoportokat jelző 1398 cm^{-1} -nél, a naftalinra utaló 1648 cm^{-1} -nél, valamint a festék ujjenyomat zónáját jelző 1980 és 2281 cm^{-1} közötti sávoknál. Nyújtott rezgések jelennek meg 2967 cm^{-1} felett, amelyek fenolos O-H, másodlagos amin N-H és aromás C-H kötésekre jellemzőek (Ribeiro et al., 2017; Shah et al., 2016; Török, 2015).

A festékekkel adszorbeált tojáskehéj Raman-spektruma a festék néhány jellegzetes sávját is tartalmazza (kisebb-nagyobb intenzitással, nevezetesen 520 , $581-582$, $992-998$, 1261 , 1307 , 1334 , 1402 és 1437 cm^{-1}). Az újonnan megjelenő sávok jellemzően alifás C-S kötéseknek és N=N kötéseknek felelnek meg (HORIBA, 2018).

A kalcinált tojáskehéj felületi kémiája az RBV-5R adszorpció előtt és után

A kalcinált tojáskehéj funkciós csoportjait az adszorpció előtt és után Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával határoztuk meg az 500 és 4000 cm^{-1} hullámhossz-tartományban. A kalcit és a CaO tipikus csúcsai a 874 , 1442 , 1795 cm^{-1} hullámhosszon találhatóak, a 713 és 1050 cm^{-1} jellemzően R-SO₂ csúcsokat mutat, a 2923 és 2853 cm^{-1} hullámhosszon lévő funkciós csoportok pedig a CH-t képviselik.

A kontroll és a festékekkel adszorbeált kalcinált tojáskehéj spektrumai az irodalomban leírt kalcit csúcsokat tartalmazták a $150-154$, $712-711$, $1087-1086\text{ cm}^{-1}$ -nél. A $281-274$ és 3618 cm^{-1} alatti csúcsok Ca(OH)₂-t jelentenek. A festékadszorbeált biomassza mintán is megfigyeltük a festék jellegzetes csúcsait: 582 , $1261-1262$, $1307-1306$, $1437-1435\text{ cm}^{-1}$. Ezek az újonnan megjelenő csúcsok alifás C-S, N = N kötések jelenlétét jelzik.

Hőstabilitás és texturális tulajdonságok

A termogravimetriai görbe alapján a hőmérséklet hatására két fő tömegvesztés figyelhető meg: 800 °C alatt (az adszorbeált vízmolekulák és szerves vegyületek eltűnése) és $800-900\text{ °C}$ között. A második esetben a fő tömegvesztés $32,84$ tömegszázaléknak felel meg, amikor a CaCO₃ fázis CaO fázissá alakul át. Mivel a minta tömege 900 °C után változatlan maradt, feltételezhetjük, hogy

az átalakulás befejeződött. A differenciális termoanalitika (DTA) görbe szerint a bomlás 728,6 °C-on következik be, amely endoterm jelenség.

A teljes felületet (St), a pórustérfogatot (Vp) és a pórusugarat (Rm) kiszámítottuk, és a tojánhéj sűrűségét is meghatároztuk etanol segítségével. A 160 μm pórusméretű tojánhéjpor felülete 1,8 m^2/g , a pórustérfogat 0,01 cm^3/g , a sűrűség (ρ) pedig 1,3 g/cm^3 volt.

Matematikai modellek

Adszorpciós izotermák

Az adszorpciós izotermák segítségével megismerhető az adszorpció típusa (fizikai vagy kémiai jellegű), az adszorbens felületi tulajdonságai (homogén vagy heterogén felület). Az adszorpciós kapacitás kiszámítható és összehasonlítható a kísérletileg kapott eredményekkel. Végül egyensúlyi kapcsolat hozható létre és azonosítható az adszorbens (porított, kalcinált tojánhéj és élesztő) és az szennyezőanyag (CR, BPB, MB, MG, RBV-5R, RR, RB színezékek) között. Az MB és RR jobban illeszkedik a Dubinin-Radushkevich izotermamodellhez, ami arra utal, hogy kémiai adszorpció és ioncsere történik. Az MG esetében a lineáris regressziós koefficiensek nagyon közeli értékek, de legjobban Freundlich izoterma modellhez igazodik, míg a BPB, CR, RBV-5R és RB esetében az adszorpciós folyamatot a Langmuir izoterma modellel lehet leírni.

Az RR színezék sörélesztővel történő eltávolítása esetén az eredmények alapján rangsoroltuk a legjobban illeszkedő modelleket: Langmuir I. ($R^2=0,923$) > Freundlich ($R^2 = 0,921$) > Temkin ($R^2 = 0,898$) > Langmuir II. ($R^2=0,892$) > Dubinin-Radushkevich ($R^2 = 0,712$) > Langmuir III. ($R^2=0,571$) > Langmuir IV. ($R^2=0,508$). Megfigyelhető, hogy kísérleti körülményeink között a Langmuir-izoterma a lineáris modellek közül nagyobb pontossággal illeszkedik az egyensúlyi adatokra. A Freundlich-modellhez képest azonban csak kis különbség mutatkozott.

Az összes elvégzett kísérlet másik hasonló jellemzője, hogy a B - Temkin-állandó kisebb, mint 20 kJ/mol és az E - energia kisebb, mint 8 kJ/mol. Feltételezhetjük tehát, hogy az adszorpció fizikai adszorpcióval történik, gyenge Van der Waals kölcsönhatások kialakulásával egy egyrétegű adszorpciós felületen, egyenértékű kötőhelyekkel.

Adszorpciós kinetika és diffúziós modellek

Valamennyi festékadszorpciós adat esetében a McKay-féle pseudo-másodrendű kinetikai modell állandó értékei mutatták a legjobb illeszkedést. A kísérletekből származó $q_e(\text{exp})$ egyensúlyi mennyiség néhány esetben nagyon közel vagy hasonló az egyensúlyi mennyiségből számított $q_e(\text{calc})$ értékhez, ez mutatja a kísérleti mérési adatok pseudo-másodrendű kinetikai modellhez való megfelelőségét (Costa and Paranhos, 2019).

Megállapítható, hogy a festéknek a tojáshéj felületén történő megkötése során a részecskén belüli szakasz nem sebességmeghatározó, és a folyadékfilm diffúziója sem befolyásolja az adszorpciós folyamatot. Összefoglalva, a folyamat sebességét csak a bioszorpció határozza meg.

Mesterséges neurális hálózat (ANN)

Eredményeink az érzékenységi sorrendet mutatják, ami meghatározza a hálózat fő súlyait, így a legbefolyásosabb paraméterek hierarchiáját adja: kiindulási koncentráció → pH → biomassa súlya → kontaktidő → részecskeméret → hőmérséklet.

Lehetséges mechanizmusok

RBV-5R festék adszorpciója a tojáshéj felületén

Jelenlegi ismereteink szerint egyetlen kutatási cikkben sem írták le kifejezetten a tojáshéj és a RBV-5R festék közötti kötődési folyamatot vagy mechanizmust. Eredményeinkre és a szakirodalomban fellelhető kevés információra támaszkodva fogalmazzuk meg elképzeléseinket a lehetséges folyamatokról.

A festékoldat kémhatása fontos tényező az adszorpciós folyamatok szempontjából. A pH megváltoztathatja a RBV-5R festékben és a tojáshéj adszorbensben egyaránt jelen lévő ionok kémiai egyensúlyát; így a pH befolyásolja a festék és az adszorbens közötti elektrosztatikus kölcsönhatásokat. A tojáshéj szerves anyaga különböző funkciós csoportokat tartalmaz, például hidroxil-, amin- és karbonilcsoportokat. Amikor a tojáshéjport összekevertük a festékoldattal, a kalciumsók részben feloldódhatnak és Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} és OH^- ionokat szabadíthatnak fel, amelyek negatív felületi töltést képezhetnek. Savas közegben (HCl) a tojáshéj felülete pozitív töltést mutat, így a tojáshéjpor és az anionos, negatív töltésű festék között nagy elektrosztatikus vonzás alakul ki. NaOH hozzáadásával a tojáshéj negatív töltésű helyeinek száma megnő, ami elektrosztatikus taszítást eredményez.

Az adszorpciós mechanizmust izoterma, kinetika és diffúziós modellekkel vizsgáltuk. Mivel kísérleti körülményeink között a Langmuir-izoterma jobb illeszkedést mutatott, az adszorpció homogén felületen történik, és egyrétegű adszorpció következik be. Ebben az esetben kiszámíthatjuk az R_L elválasztási paramétert; az R_L érték jelzi az izotermák típusát és kedvezőségét, hogy irreverzibilis ($R_L=0$), kedvező ($0 < R_L < 1$), lineáris ($R_L=0$) vagy kedvezőtlen ($R_L > 1$). Azt találtuk, hogy $0,1 < R_L < 0,35$, ami kedvező adszorpcióra utal; az alsó elfogadható tartományhoz közeli R_L -értékek azonban nagyfokú irreverzibilitásra utalnak. A Temkin és Dubinin-Radushkevich modellekből származó konstans számítások szintén a fizikai adszorpcióra utalnak, ahol gyenge Van der Waals kölcsönhatások alakulnak ki egy egyrétegű adszorpció

felületen, egyenértékű kötőhelyekkel. Az adszorpció fizikai jellegét és spontán, véletlenszerű jellemzőit a számított termodinamikai paraméterek is sugallják.

FTIR- és Raman-elemzések (mind a porított tojáshéj, mind a tojáshéj különböző rétegei esetében) bizonyították a szerves és szervetlen vegyületekből származó specifikus funkciós csoportok jelenlétét, mint például -OH, C=O, =CH₂, aromás, -SH és -COOH csoportok. A RBV-5R FTIR spektrumában a fenolos O-H, aromás C-H, amid N-H, alifás C-H_n, amid C=O, C=C, N=N, R-SO₃⁻ és C-S funkciós csoportoknak megfelelő sávokat mutattak ki (Ribeiro et al., 2017).

A pH-vizsgálatokból és az FTIR/Raman-elemzésekből kapott eredmények azt mutatják, hogy az adszorpció főként elektrosztatikus vonzás útján történt, ahol a protonált tojáshéj felülete vonzotta az anionos festék szulfonát csoportját. Két korábbi cikket figyelembe véve (Chatterjee et al., 2007; Ribeiro et al., 2017), három kölcsönhatás lehetséges a festék és az adszorbens között: hidrogénkötés a tojáshéj hidroxil csoportjai és az RBV-5R elektronegatív maradékai között; ionos kölcsönhatás pH-értékeknél, ahol a felületi töltés semleges és a fizikális felszívódás bekövetkezik; és π -elektron rezonancia.

RR festék adszorpciója a sörélesztő felületén

Kutatásunkban egy romániai sörgyár termeléséből származó élesztőt (liofilizált) használtunk a szerves festékanyagok vízből való eltávolítására. A fermentációs ciklus után a rendelkezésre álló biomassa élő és elhalt sejteket egyaránt tartalmazhat. Az élő élesztősejtek kétféle módon végezhetik a festékeltávolítást. A festék adszorbeálódik az élesztő sejtfalán, áthatol a sejtfalon, felhalmozódik a sejt belsejében vagy biodegradációval, különböző enzimek (oxidázok és reduktázok) segítségével történhet. Az élesztősejt jellegétől függetlenül (élő/halott), a szennyezőanyag (RR festék) és a sejtfal között bioszorpció történik, amely számos tényezőtől függően elektrosztatikus kölcsönhatás, komplexképződés, kelátképződés és mikroprecipitáció, ioncsere vagy fizikai és kémiai adszorpció útján történhet (Danouche et al., 2021).

Az élesztőn történő festék bioszorpció mechanizmusa összetett és nem teljesen ismert, kifinomult és sokrétű folyamat, akár egynél több mechanizmust is magában foglalhat (Castro et al., 2017). Az élesztősejtek bioszorpciós kapacitását és a festék eltávolításának mechanizmusát befolyásolhatja a biomassa jellege (élő vagy elhalt élesztősejt), a sejtfal funkcionális csoportjai, a reaktív kötőhelyek száma és elérhetőségük, valamint a kötőhelyek és a festék közötti affinitás (azaz kötőerő). A festékmolekula jellege (anionos vagy kationos), az adszorpciós kezelés fizikai-kémiai feltételei (kontaktidő, szennyezőanyag-koncentráció, élesztő mennyisége, pH, hőmérséklet) (Sahoo and Prelot, 2020). Az elmúlt években, a korai bioszorpciós vizsgálatokban többnyire élő sejteket használtak, de kiderült, hogy az elhalt élesztősejtek ugyanolyan vagy akár nagyobb kötőerővel is rendelkezhetnek (Wang and Chen, 2006).

Néhány tanulmány leírta az *S. cerevisiae* élesztősejt szerkezetét és összetevőit, valamint a felszínén előforduló funkcionális csoportokat. Összetétele fehérjéket, aminosavakat, poliszacharidokat és lipideket tartalmaz. Ennek megfelelően azonosítottak karboxil-, hidroxil-, amid-, amino-, foszfát- és egyéb töltött csoportokat, amelyek erős kötőerőt mutatnak a festékmolekulákkal. Kimutatták, hogy a bioszorpció folyamat kelátképzéssel és a festékmolekulák és a funkcionális csoportok közötti ionhidak kialakításával is megvalósítható. Az adszorbens felülete és a szennyező közötti kölcsönhatás típusától függően a bioszorpció folyamat két típusra osztható: (i) kémiai adszorpció, amely irreverzibilis folyamat, és erős kémiai kötések kialakulásával jár; és (ii) fizikai adszorpció, amely reverzibilis, a legtöbb esetben gyenge Van der Waals-erők, H-kötések, polaritás és dipólus-dipólus H-kötés kölcsönhatások jellemzik. Továbbá FTIR-vizsgálatok kimutatták, hogy Yoshida H-kötések, dipólus-dipólus H-kötések, π - π és n - π kölcsönhatások léphetnek fel a festékmolekulák élesztősejteken történő adszorpciója során (Danouche et al., 2021).

Újszerű ásványi agyag hatékonysága és jellemzése a Cd^{2+} adszorpciójához

Kozmetikai agyag jellemzése

A SEM-felvételek az ACC porózus szerkezetét mutatták, továbbá az adszorbens felületét 10-300 μm -es lyukak töltik ki. Az ACC porózus szerkezete az adszorpció után eltűnt, a felület simább, és néhány aggregátum jelenik meg a felületen.

Az EDX eredményekből arra következtethetünk, hogy az ACC-ben viszonylag nagy arányban van Al ($W_t(\%) = 11,4 \pm 0,9$) és Si ($W_t(\%) = 13,7 \pm 1,4$), továbbá Mg ($W_t(\%) = 0,2 \pm 0,01$), K ($W_t(\%) = 1,5 \pm 0,2$), Ti ($W_t(\%) = 0,4 \pm 0,03$) és Fe ($W_t(\%) = 0,6 \pm 0,1$) is alacsony mennyiségben. Ezért megerősíthető, hogy az ACC egy timföld-szilikát ásvány. Az adszorpció folyamat után a Cd^{2+} megjelenik a mintában ($W_t(\%) = 0,2 \pm 0,01$).

A $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sóból készült Cd^{2+} -oldattal történő adszorpció után az FTIR-spektrumban egy különösen erős rezgést figyelhető meg 1384 cm^{-1} -nél, amely az NO_3 aszimmetrikus nyúlásának tulajdonítható (Chen et al., 2014; José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski, 2005; Nekhlaoui et al., 2021; Niño et al., 2013).

Ahogy az várható volt, az XRD-vizsgálat szerint az agyagot tartalmazó minta szilícium-oxidot - SiO_2 - tartalmaz, kvarc formájában. A másik két azonosított komponens szilikátcsoportokon alapuló filoszilikát ásványok. Az egyik fázis a kálium-alumínium-szilikát-hidroxid- $(\text{KH}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, amely az illit egyik formájaként ismert, az alumínium-szilikát-hidroxid- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ pedig kaolinitként ismert. A tényleges azonosítás során a következő

adatbázis-hivatkozási kódokat használtuk: 99-201-2847 a kvarc esetében, 99-200-3858 a kaolinit esetében és 00-026-0911 az illit esetében.

A kontroll és a Cd-al kezelt ACC porok Raman-spektrumai alapján a következő sávokat lehetett azonosítani. A legintenzívebb Raman-sávok (~146, 200, 398, 511 és 638 cm^{-1}) az anatázra (TiO_2) jellemzőek, amely a kaolinitot tartalmazó agyagokban kimutatható (Murad, 1997). A kaolinit gyenge Raman-jeleit a 130, 259, 333, 426, 464, 704, 791 and 910 cm^{-1} csúcsoknak lehet tulajdonítani (Michaelian, 2011). A kaolinitban található hidroxilcsoportok jellegzetes sávjait is ki lehetett mutatni 3624, 3658 and 3700 cm^{-1} (Frost and Gaast, 1997). A 126, 200 és 464 cm^{-1} -nél intenzív sávokat mutató ritka kvarckristályokat is ki lehetett mutatni. Az illit nem volt közvetlenül kimutatható Raman spektrometriával, mivel átfedő csúcsokat mutat (Liu, 2001) a kvarccal (~464 cm^{-1}) és a kaolinnal (~464 és ~705 cm^{-1}).

Adszorpciós kísérletek a Cd^{2+} és ACC esetén

A Cd^{2+} ionok adszorpciós hatékonyságát az ACC-n különböző kiindulási koncentrációkkal vizsgáltuk 10-160 mg/l között, szakaszos adszorpciós módszerrel. Egyensúlyban az eredmények azt mutatták, hogy az adszorpciós kapacitás (q_e) 1,07-ről 8 mg/g-ra nőtt, ahogy a kezdeti koncentráció 10-160 mg/l között változott. Másrészt a koncentráció növekedésével a hatékonyság (E) 99-ről 51%-ra csökkent. Ez azért történhetett, mert nagyobb Cd^{2+} koncentráció esetén több kadmiumion adszorbeálódott.

Adszorpciós izoterma, kinetika és diffúzió

Langmuir, Freundlich, Temkin és Dubinin-Radushkevich linearizált izoterma modelleket alkalmaztunk a Cd^{2+} ionok és az agyag közötti kölcsönhatás vizsgálatára különböző kiindulási Cd^{2+} koncentrációk (10-160 mg/l) felhasználásával. Az eredmények alapján megállapítottuk az alkalmazott izoterma modellek megfelelési sorrendjét: Langmuir II. ($R^2 = 0,954$) > Dubinin–Radushkevich ($R^2 = 0,933$) > Freundlich ($R^2 = 0,885$) > Temkin ($R^2 = 0,859$) > Langmuir I. ($R^2 = 0,798$) > Langmuir IV. ($R^2 = 0,744$) > Langmuir III. ($R^2 = 0,605$).

A Langmuir II. izotermára számított R_L értékek 0,037-0,027 között voltak; ez az eredmény arra utal, hogy kísérleti körülményeink között a Cd^{2+} ionok adszorpciója kedvező volt, de nagymértékben irreverzibilis. A Langmuir-izotermák elméleti tulajdonságai szerint az adszorpció homogén felületen történik, és csak egy réteg képződik (egyrétegű adszorpció) (Mustapha et al., 2019; Nagy et al., 2013). A pontosan kiszámított izoterma paraméterek az adszorpció természetéről és típusáról árulkodnak. Kísérleti körülményeink között ezek az állandók (B-Temkin: 1×10^{-4} J/mol < 20 kJ/mol; E-energia: 3,16 kJ/mol < 8 kJ/mol) azt jelezték, hogy az adszorpció fizikai adszorpció, ahol gyenge Van der Waals kötések alakulnak ki az ACC egyrétegű felületén. Továbbá, az ACC felületén a kötőhelyek egyenértékűek.

A kapott lineáris regressziós együtthatókat (R^2 ; minél nagyobb, annál jobb) és a Chi-négyzetet (χ^2 ; minél kisebb, annál jobb) összehasonlítva, nemlineáris illesztés esetén az illeszkedés mértéke a következő sorrendet követi: Liu (a legjobb egyezés: $R^2 = 0.965$, $\chi^2 = 1.101$) > Toth > Khan > Langmuir > Freundlich > Temkin.

A kapott lineáris regressziós együttható értékek alapján megfigyelhető, hogy az adszorpciós rendszer pszeudo-II-rendű modellt követ. A $q_e(\text{cal})$ értékek is a modell jobb alkalmasságát mutatták, mivel szinte megegyeztek a pszeudo-II-rendű $q_e(\text{exp})$ értékekkel.

A pórusediffúziós együtthatók $2,64 \times 10^{-9}$ and $2,94 \times 10^{-8}$ cm^2/s között változnak a koncentráció változásával. Eredményeink azt mutatják, hogy a részecskén belüli és a folyadékfilm-diffúzió lineáris ábrái nem keresztezik az origót, ami azt jelzi, hogy a határreteg-diffúzió részt vett az adszorpciós folyamatban. A részecskén belüli diffúzió és a folyadékfilm-diffúzió tehát nem különálló sebességmeghatározó lépések. Így a folyadékfilm-diffúzió és a részecskén belüli diffúzió együttesen szabályozza azt az adszorpciós folyamatot, amelynek során a Cd^{2+} eltávolítása a vizes oldatból az ACC (Oyelude et al., 2017; Tonk et al., 2017).

Új tudományos eredmények

1. Továbbfejlesztettük az adszorpciós eljárást, egy alternatív bioremediációs módszert. Újszerű, újrahasznosított, környezetbarát ipari és háztartási hulladékokat használtunk adszorbensként indikátor-, textilfesték- és Cd mikroszennyező anyagokból származó szennyvizek kezeléséhez.

2. A festékek (indikátorok: kongóvörös (CR), bromfenol-kék (BPB), metilénkék (MB) és malachitzöld (MG); textilfestékek: Remazol Brilliant Violet 5R (RBV-5R), Remazol Brilliant Red F3B (RR) és Remazol Brilliant Blue R (RB)) adszorpciója során porított, kalcinált tojás héjjal és sörélesztővel, megfigyeltük, hogy a kiindulási festékkoncentráció növekedésével az adszorpciós kapacitás is nőtt.

3. A porított tojás héj CaCO_3 és a kalcinált tojás héj CaO összetétele alapjellemezőt biztosított a festékoldatoknak, így a CR, MG porított tojás héjjal, RBV-5R, RR és RB textilfestékek kalcinált tojás héjjal történő adszorpcióját az oldat kémhatása nem befolyásolta, és minden festék eltávolításánál 90%-os hatékonyságot értünk el.

Az MB és BPB színezékek esetében egyértelműen elkülönült az anionos és kationos színezékekre jellemző eltávolítási mód, azaz az anionos színezékek savas közegben hatékonyabban kötődnek, míg a kationos színezékek bázikus közegben hatékonyabban kötődnek.

Az anionos RR textilfesték a sörélesztő felületén savas közegben ($\text{pH}=3$) érte el a maximális hatékonyságot ($E=88,5\%$), míg a legalacsonyabb hatékonyságot $\text{pH}=11$ -nél érte el, $E=46,5\%$.

4. Az adszorbens (porított és kalcinált tojánhéj, sörélesztő) dózisének növelése negatívan befolyásolta az RBV-5R, RB és RR festékszorpciós kapacitást. Például, a q_e 0,59 mg/g-ról 0,13 mg/g-ra csökkent az élesztő tömegének növelésével az RR eltávolítás esetében.

5. A porított, kalcinált tojánhéjat és az alginát gyöngyökbe ágyazott tojánhéjat vizsgálva arra a következtetésre jutottunk, hogy a kalcinált tojánhéj a leghatékonyabb, mind az eltávolítási hatékonyság, mind az egyensúlyban maximálisan megkötött anyagmennyiség, mind az időhatékonyság tekintetében.

6. Vizsgálatunkban meghatározott optimális paraméterek (160 μ m, 700 rpm):

- CR + porított tojánhéj: $C_i=10$ mg/l, 3 g, pH=8,05 \pm 0,2, T=20 \pm 2 °C, ahol E=99,04%
- BPB + porított tojánhéj: $C_i=30$ mg/l, 1,5 g, pH=2 \pm 0,2, T=20 \pm 2 °C, ahol E=57,65%
- MB + porított tojánhéj: $C_i=30$ mg/l, 1,5 g, pH=10 \pm 0,2, T=20 \pm 2 °C, ahol E=75,10%
- MG + porított tojánhéj: $C_i=40$ mg/l, 1,5 g, pH=2,76 \pm 0,2, T=20 \pm 2 °C, ahol E=96,59%
- RBV-5R + porított tojánhéj: $C_i=20$ mg/l, 1,5 g, pH=6,0 \pm 0,2, T=20 \pm 2 °C, ahol E=95%
- RBV-5R + kalcinált tojánhéj: $C_i=20$ mg/l, 1,5 g, pH=5 \pm 0,2, T=20 \pm 2 °C, ahol E=97%
- RR + kalcinált tojánhéj: $C_i=60$ mg/l, 1,5 g, pH=7 \pm 0,2, T=20 \pm 2 °C, ahol E=98,44%
- RB + kalcinált tojánhéj: $C_i=80$ mg/l, 1,5 g, pH=7 \pm 0,2, T=20 \pm 2 °C, ahol E=99%
- RR + sörélesztő: $C_i=20$ mg/l, 1,5 g, pH=3 \pm 0,2, T=20 \pm 2 °C, ahol E=88,5%.

7. A különböző mikroszkópos vizsgálatok, EDX- és Raman-spektrumok eredményei szerint csak a tojánhéj kutikulája és membrán rétege adszorbeálta az RBV-5R festéket.

8. Az élesztő morfológiai vizsgálata esetén az orsó és a hegyes tojás alakú formákat láttuk, hogy az adszorpciós folyamat eltűnése után celluláris morfológiai különbséget figyeltünk meg. Az EDX eredmények bizonyították, hogy az RR festékekkel történő adszorpció után a C és S mennyisége megnőtt a mintákban.

9. Hipotézisünk igazolta, hogy a főként kaolinitből és illitből álló ACC kiváló adszorbens, mivel 190 perc alatt 99%-os Cd²⁺ eltávolítási hatékonyságot értünk el.

10. A Cd²⁺ jelenlétét az ACC felületén spektrális analízis (FTIR, Raman) és az XRD mellett elemanalízissel (EDX) is igazoltuk, a mintában Wt(%) = 0,2 \pm 0,01 Cd²⁺ volt kimutatható.

KÖVETKEZTETÉSEK ÉS TÁVLATOK

I. Dolgozatom elején a szakirodalom alapos áttekintésével és bemutatásával bizonyítottuk, hogy egy alternatív bioremediációs víztisztítási módszer kifejlesztése alapvető tudományos feladat.

A színezékek és a kadmium mikroszennyező anyagok eltávolítására több módszer is alkalmazható, de az általános ivóvízgyártási folyamatot tanulmányozva az adszorpciót, mint bevált módszert azonosítottuk. A gazdaságosság és a környezettudatosság jegyében háztartási és ipari hulladékot,

porózus tojánhéjat (három formában), a bioszorpciók kutatásokban leginkább vizsgált *Saccharomyces cerevisiae* modellorganizmust, valamint bizonyítottan magas adszorpció/abszorpció tulajdonságokkal rendelkező agyagot használtunk adszorbensként.

II. Az adszorpciók technológia - egy alternatív kármentesítési módszer - és a lehetséges adszorbensek kiválasztásával teljesítettük a disszertáció egyik célkitűzését. Célunk volt továbbá a technika optimális alkalmazásának meghatározása is.

A kiindulási *festékkoncentráció* hatását vizsgálva megfigyelhető, hogy az adszorbensek széles skálája használható, még magas koncentrációs értékek esetén is 90% feletti hatásfokkal. Hasonló tendenciát ($C_i \uparrow \Rightarrow q_{\max} \uparrow$) figyeltünk meg a textilfesték eltávolítása esetén a porított és kalcinált tojánhéjjal és élesztő adszorbensekkel, azonban nem tudtuk tisztázni a hatékonyság és a kezdeti koncentráció változása közötti konkrét tendenciát.

Kimutattuk, hogy a festékoldat *pH*-ja jelentősen befolyásolja az adszorpciók folyamatot. Vizsgálatainkban megerősítettük hipotézisünket, azonban a CR és MG színezékek esetében azt láttuk, hogy a *pH*-t csak kis mértékben befolyásolták, ezt annak tulajdonítottuk, hogy a tojánhéj (CaCO_3) hozzáadása az oldathoz bázikus jelleget kölcsönzött az oldatnak.

Kutatási eredményeinket kiegészítve, irodalmi adatokból 16 anionos és kationos színezék eltávolítását hasonlítottuk össze. Az adszorpciók folyamat megtervezésekor fontos szem előtt tartani a festék ionos jellegét, így csökkentve az optimalizálási vizsgálatokhoz szükséges időt.

A kezdeti *adszorbens mennyiségének* hatását 5 különböző adszorbens-szennyezőanyag páros esetében vizsgáltuk 0,5 és 2,5 g között. Az irodalmi áttekintés és a mi kísérleteink következtetése, hogy az adszorbens mennyiségének növekedésével nő a színezékek eltávolításának hatékonysága és csökken a megkötött anyagok maximális mennyisége.

A *szemcseméret* hatását csak a porított tojánhéj esetében vizsgáltuk. Figyelembe véve, hogy az eredményünk és az elemzett cikkek alapján a hatékonysági értékek a szemcseméret csökkentésével 8-tól akár 99%-ig terjedtek, elmondható, hogy a szemcseméret nagymértékben befolyásoló tényező. A jövőbeli kutatásokban, ha lehetséges és kivitelezhető, fontos a felület és a porozitás növelése a részecskeméret csökkentésével.

A vizes *oldat hőmérsékletének* hatását 20 és 40 °C között vizsgáltuk. Zöldkémiai szempontból az exoterm folyamat előnyösebb, mivel az optimális adszorpcióhoz nincs szükség többlet energiabevitelre a rendszer fűtésével. A hőmérséklet az adszorpciók hatékonyság mellett az adszorpció jellegét és mechanizmusát is befolyásolja.

III. A dolgozat második nagy részében egy másik fő célt is elértünk. Az adszorbenseket (tojánhéj, sörélesztő, Aslavital kozmetikai agyag) és a szennyezőanyagokat ismert és általánosan használt analitikai módszerekkel jellemeztük.

IV. Az adszorpciós vizsgálatok egyik kulcskérdése, hogy mi történik, milyen folyamat zajlik az adszorbens és a szennyező anyag között. Az izoterma, kinetika és diffúziós modellek lehetőséget nyújtanak a különböző adszorpciós jellemzők meghatározására.

A vizsgált izoterma modellek alapján kimutattuk, hogy a kialakuló elsődleges kötések minden esetben fizikai jellegűek. A másodrendű kinetikai modell minden adszorpciós folyamatra jellemző.

V. A jelen munkában az ACC-Aslavital kereskedelmi kozmetikai agyagot morfológiailag és elemileg tanulmányoztuk, továbbá sikeresen alkalmaztuk a Cd^{2+} vízből történő eltávolítására.

Hipotézisünk igazolta, hogy az ACC kiváló adszorbens, mivel 190 perc alatt 99%-os Cd^{2+} eltávolítási hatékonyságot értünk el. Az izoterma eredmények azt mutatták, hogy a kedvező adszorpció során fizikai kötések alakulnak ki. A szerkezeti vizsgálatok kimutatták, hogy az agyag főként kaolinitből és illitből áll a legjelentősebb mennyiségben. A Cd^{2+} jelenlétét az ACC felületén spektrális analízis (FTIR, Raman) és az XRD mellett elemanalízissel (EDX) is igazoltuk, a mintában $\text{Wt}(\%) = 0,2 \pm 0,01 \text{ Cd}^{2+}$ volt kimutatható.

REFERENCES

- Afsane Chavoshani, Majid Hashemi, Mohammad Mehdi Amin, Suresh C. Ameta, 2020. Micropollutants and Challenges. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-03939-0>
- Bashir, S., Zhu, J., Fu, Q., Hu, H., 2018. Comparing the adsorption mechanism of Cd by rice straw pristine and KOH-modified biochar. *Environ Sci Pollut Res* 25, 11875–11883. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1292-z>
- Castro, K.C. de, Cossolin, A.S., Reis, H.C.O. dos, Morais, E.B. de, Castro, K.C. de, Cossolin, A.S., Reis, H.C.O. dos, Morais, E.B. de, 2017. Biosorption of anionic textile dyes from aqueous solution by yeast slurry from brewery. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 60. <https://doi.org/10.1590/1678-4324-2017160101>
- Chatterjee, Sandipan, Chatterjee, Sudipta, Chatterjee, B.P., Guha, A.K., 2007. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 299, 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.036>
- Chen, X., Peng, S., Wang, J., 2014. Retention profile and kinetics characteristics of the radionuclide $^{90}\text{Sr}(\text{II})$ onto kaolinite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 303, 509–519. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3458-6>
- Costa, J.A.S., Paranhos, C.M., 2019. Evaluation of rice husk ash in adsorption of Remazol Red dye from aqueous media. *SN Appl. Sci.* 1, 397. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0436-1>
- Danouche, M., Arroussi, H.E., Bahafid, W., Ghachtouli, N.E., 2021. An overview of the biosorption mechanism for the bioremediation of synthetic dyes using yeast cells. *Environmental Technology Reviews* 10, 58–76. <https://doi.org/10.1080/21622515.2020.1869839>
- Frost, R.L., Gaast, S.J. van der, 1997. Kaolinite hydroxyls – a Raman microscopy study. *Clay Minerals* 32, 471–484. <https://doi.org/10.1180/claymin.1997.032.3.09>
- HORIBA, 2018. Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring [WWW Document]. URL <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/bands.pdf>
- José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski, 2005. Interlayer grafting and delamination of Kaolinite (Doctoral Thesis). Faculty of Mathematics and Natural Sciences of the Christian-Albrechts-University, Kiel, Germany.

- Liu, W., 2001. Modeling description and spectroscopic evidence of surface acid–base properties of natural illites. *Water Research* 35 [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00156-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00156-7)
- Michaelian, K.H., 2011. The Raman spectrum of kaolinite #9 at 21°C. *Canadian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1139/v86-048>
- Murad, E., 1997. Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy. *American Mineralogist* 82, 203–206. <https://doi.org/10.2138/am-1997-1-222>
- Mustapha, S., Shuaib, D.T., Ndamitso, M.M., Etsuyankpa, M.B., Sumaila, A., Mohammed, U.M., Nasirudeen, M.B., 2019. Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the removal of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions using Albizia lebeck pods. *Appl Water Sci* 9, 142. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1021-x>
- Nagy, B., Tonk, S., Indolean (Afloroaei), L., Andrada, M., Majdik, C., 2013. Biosorption of Cadmium Ions by Unmodified, Microwave and Ultrasound Modified Brewery and Pure Strain Yeast Biomass. *American Journal of Analytical Chemistry* 04, 63–71. <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.47A009>
- Nekhlaoui, S., Abdellaoui, H., Marya, R., Essabir, H., Rodrigue, D., Mohammed ouadi, B., Bouhfid, R., Qaiss, A., 2021. Assessment of thermo-mechanical, dye discoloration, and hygroscopic behavior of hybrid composites based on polypropylene/clay (illite)/TiO₂. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 113, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-06765-5>
- Niño, V., Bello, Y., Rios, C., Fiallo, L., 2013. Application of faujasite synthesized from illite to the removal of Cr³⁺ and Ni²⁺ from electroplating wastewater. *Revista ION* 26, 7–16.
- Oyelude, E.O., Awudza, J.A.M., Twumasi, S.K., 2017. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study of Removal of Eosin Yellow from Aqueous Solution Using Teak Leaf Litter Powder. *Sci Rep* 7, 12198. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12424-1>
- Ribeiro, G.A.C., Silva, D.S.A., Santos, C.C. dos, Vieira, A.P., Bezerra, C.W.B., Tanaka, A.A., Santana, S.A.A., Ribeiro, G.A.C., Silva, D.S.A., Santos, C.C. dos, Vieira, A.P., Bezerra, C.W.B., Tanaka, A.A., Santana, S.A.A., 2017. Removal of Remazol brilliant violet textile dye by adsorption using rice hulls. *Polímeros* 27, 16–26. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2386>
- Sahoo, T.R., Prelot, B., 2020. Chapter 7 - Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology, in: Bonelli, B., Freyria, F.S., Rossetti, I., Sethi, R. (Eds.), *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants, Micro and Nano Technologies*. Elsevier, pp. 161–222. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>
- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A., 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* 280, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>
- Shah, B., Jain, K., Jiyani, H., Mohan, V., Madamwar, D., 2016. Microaerophilic Symmetric Reductive Cleavage of Reactive Azo Dye-Remazole Brilliant Violet 5R by Consortium VIE6: Community Synergism. *Appl Biochem Biotechnol* 180, 1029–1042. <https://doi.org/10.1007/s12010-016-2150-4>
- Ta Wee Seow, Chi Kim Lim, 2016. Removal of Dye by Adsorption: A Review. *International Journal of Applied Engineering Research* 11, 2675–2679.
- Tonk, S., Majdik, C., Robert, S., Suci, M., Rápó, E., Nagy, B., Gabriela Niculae, A., 2017. Biosorption of Cd(II) Ions from Aqueous Solution Onto Eggshell Waste Kinetic and equilibrium isotherm studies. *Revista de Chimie -Bucharest- Original Edition-* 68, 1951–1958.
- Török, A., 2015. Phytoextraction studies using aquatic plants (PhD Thesis). Babes-Bolyai University Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Cluj Napoca, Romania.
- UNESCO, 2017. The United Nations World Water Development Report - Executive summary [WWW Document]. URL <http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247552e.pdf>
- Wang, J., Chen, C., 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances* 24, 427–451. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.03.001>

KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK

A szakdolgozat témájával kapcsolatos, idegen nyelven megjelent, lektorált tudományos publikációk

1. **Rápó E**, Szép R, Keresztesi Á, Suciu M, Tonk S. Adsorptive Removal of Cationic and Anionic Dyes from Aqueous Solutions by Using Eggshell Household Waste as Biosorbent. *Acta Chimica Slovenica*. 2018; 65(3):709–17. **IF: 1.076 Q3**
2. **Rápó E**, Posta K, Suciu M, Szép R, Tonk S. Adsorptive Removal of Remazol Brilliant Violet-5R Dye from Aqueous Solutions using Calcined Eggshell as Biosorbent. *Acta Chimica Slovenica*. 2019; 66(3):648–58. **IF: 1.263 Q3**
3. **Rápó E**, Aradi LE, Szabó Á, Posta K, Szép R, Tonk S. Adsorption of Remazol Brilliant Violet-5R Textile Dye from Aqueous Solutions by Using Eggshell Waste Biosorbent. *Scientific Reports*. 2020; 10(1):8385. **IF₂₀₂₀: 4.379 Q1/D1**
4. **Rápó E**, Jakab K, Posta K, Suciu M, Tonk S. A Comparative Study on the Adsorption of Two Remazol Dyes on Green Adsorbent. *Rev Chim*. 2020; 71(4):248–57. **IF₂₀₂₀: 1.755 Q3**
5. **Rápó E**, Tonk Sz. Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). *Molecules*. 2021; 26(17): 5419. **IF₂₀₂₀: 4.411 Q1**
6. Tonk, Sz., Aradi, L. E., Kovács, G., Turza, A., **Rápó, E***. Effectiveness and Characterization of Novel Mineral Clay in Cd²⁺ Adsorption Process: Linear and Non-Linear Isotherm Regression Analysis. *Water*. 2022; 14: 279. **IF₂₀₂₀: 3.103 Q1**

A szakdolgozat témájához nem kapcsolódó, idegen nyelvű, lektorált tudományos publikációk

1. Haddidi I, Duc NH, Tonk S, **Rápó E**, Posta K. Defence Enzymes in Mycorrhizal Tomato Plants Exposed to Combined Drought and Heat Stresses. *Agronomy*. 2020; 10(11):1657. **IF₂₀₂₀: 3.417 Q1**
2. **Rápó E**, Posta K, Csavdári A, Vincze BÉ, Mara G, Kovács G, et al. Performance Comparison of *Eichhornia crassipes* and *Salvinia natans* on Azo-Dye (Eriochrome Black T) Phytoremediation. *Crystals*. 2020; 10(7):565. **IF₂₀₂₀: 2.589 Q2**

Egyetemi jegyzet

1. Tonk Szende Ágnes, **Rápó Eszter**, Környezeti szennyezők, környezeti problémák, környezeti remediáció. Editura Exit, Cluj-Napoca, 2020. 234 p., ISBN 978-606-9091-23-4

Konferenciárészvételek

1. 2022. April 10-12. Lisbon, Portugal, 7th International Conference on Environmental Pollution, Treatment and Protection (ICEPTP'22), **Rápó Eszter**, Tonk Sz., Adsorption of Remazol Brilliant Blue RR from aqueous solution with calcined ostrich eggshells
2. 2021. October 29. Cluj-Napoca, Romania, Hungarian Technical Scientific Society of Transylvania, XXVII. International Conference on Chemistry, **Rápó Eszter**, Tonk Sz., Ipari melléktermék lehetséges felhasználása a víztisztításban, reaktív festék adszorpciója
3. 2021. March 31. - april 2. Riga, Latvia, 12th Eastern European Young Water Professionals Conference - Water Research and Innovations in Digital Era, **Eszter Rápó**, Szende Tonk, Katalin Posta, Melinda Tamás, Maria Suciu, Brewery Waste By-Product *Saccharomyces Cerevisiae* as an Adsorbent for Remazol Dye Removal, ISBN: 978-9934-22-618-2
4. 2021. January 18-19. Rome, Italy, ICEPTT 2021: 23rd International Conference on Environmental Pollution and Treatment Technology, **Eszter Rápó**, Szende Tonk, Melinda

- Tamás, Maria Suciú, Irina Kacsó, Textile Dye Removal from Aqueous Solution by Brewery Waste Products from Romanian Manufactory
5. 2020. October 30. Cluj-Napoca, Romania, Hungarian Technical Scientific Society of Transylvania, XXVI. International Conference on Chemistry, **Rápó Eszter**, Szabó Á., Aradi L., Tonk Sz., A tojáshéj jellemzése és adszorpciós tulajdonságai reaktív festék példáján keresztül
 6. 2020. April 26. - May 1. Wisła, Poland, 19th Alps-Adria Scientific Workshop, **Eszter Rápó**, Krisztina Jakab, Katalin Posta, Szende Tonk, Adsorptive Capacity of Brewery Yeast from Romanian Manufactory
 7. 2019. October 24-27. Cluj-Napoca, Romania, Hungarian Technical Scientific Society of Transylvania, XXV. International Conference on Chemistry, **Rápó Eszter**, Jakab K., Posta K., Tonk Sz., Összehasonlító tanulmány Remazol textílfestékek kalcinált tojáshéjjal való adszorpciós tulajdonságairól
 8. 2019. March 2. Cluj-Napoca, Romania, XXIX. Herman Ottó Kárpát-medencei Biológia Verseny (erdélyi forduló), **Rápó Eszter**, Előadás címe: Hogyan lehet hulladékkal vizet tisztítani?
 9. 2019. May 31. Szeged, Hungary, Műszaki, technológiai és gazdasági kihívások a 21. században Konferencia, **Rápó Eszter**, Posta K., Keresztes R., Kovács G., Szabó Á., Aradi L., Tonk Sz., Ruhafesték adszorpciója vizes oldatból
 10. 2019. April 3-6. Cluj-Napoca, Romania, XV. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, **Rápó Eszter**, Jakab Krisztina, Posta Katalin, Tonk Szende, Összehasonlító tanulmány Remazol textílfestékek kalcinált tojáshéjjal való adszorpciós tulajdonságairól
 11. 2019. April 16-18. Debrecen, Hungary, XXXIV. Országos Tudományos Diákköri Konferencia, Agrártudományi szekció, Környezettechnológia tagozat, **Rápó Eszter**, témavezető: Dr. Tonk Szende, dolgozat címe: RBV-5R színezék eltávolítása vizes oldatból, háztartásból származó kalcinált és alginát gyöngyökbe ágyazott tojáshéj segítségével
 12. 2018. October 28. Sfântu Gheorghe, Romania, XX. Székelyföldi Geológus Találkozó, Aradi László Előd, Berkesi Márta, Szabó Ábel, **Rápó Eszter**, Végvári Zsófia, Szabó Csaba, Raman mikroszkópia alkalmazásai a föld- és környezettudományokban