



Pannon Egyetem Mérnöki Kar

Bio-, Környezet- és Vegyészmérnöki Kutató-Fejlesztő Központ,

Fenntartható Megoldások Kutatólaboratórium

**ÚJ TÍPUSÚ ANYAGOK FELÜLET-MÓDOSÍTÁSA ÉS
JELLEMZÉSE KÖRNYEZETVÉDELMI ALKALMAZÁSOK
CÉLJÁBÓL**

DSc Tézisek

Juzsakova Tatjana

Veszprém

2024

BEVEZETÉS

Az ipari szennyvizek szerves (szénhidrogének, azo-típusú festékek, peszticidek, stb.) és szervetlen (ásványi savak, fémvegyületek, szervetlen sók, stb.) szennyezői globális veszélyt jelentenek a víztestek minőségére. Ezen szennyezőanyagok hatást gyakorolnak a vízi világra, valamint az emberi egészségre. Számos tanulmány vizsgálta már ezen szennyezőanyagok környezeti hatásait és megállapította, hogy a vízbázisok esetében toxicitásuk sok esetben meghaladja az elfogadott nemzetközi szabványokban meghatározott határértékeket. A vízszennyezés gyorsan terjed és több millió embert érint. Ezért sürgős és hatékony beavatkozás szükséges a szennyezett vizekben lévő káros szerves/szervetlen vegyületek eltávolítása érdekében.

Az elmúlt évtizedben a nanotechnológia ugrásszerű fejlődése jelentősen hozzájárult a környezeti kármentesítési módszerek fejlesztéséhez. Ez köszönhető a nanoanyagok számos előnyös tulajdonságának, mint például nagy fajlagos felületüknek, az aktív centrumok nagy számának és kis geometriai méretüknek. A szén nanocsövek (CNT) olyan nanoméretű, belül üres, henger alakú szerkezetek, melyek falát szénatomok kovalensen kötött hatszöges rácsa alkotja. A CNT-k más nanorészecskékhez képest viszonylag magas adszorpciós affinitást mutatnak az különböző vegyületek felé. Mostanában a CNT-k potenciális adszorbenseknek tekinthetők, melyek számos környezetvédelmi területen alkalmazhatók, ideértve a szerves szennyezők és nehézfémek vizes közegből történő eltávolítását. A szén nanocsövek jó elektromos és hővezető képességgel, nagy fajlagos felülettel, megfelelő mechanikai szilárdsággal, nagy adszorpciós kapacitással, kiemelkedő hő- és kémiai stabilitással, valamint hidrofób és oleofil tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezen előnyös tulajdonságaik miatt különböző felhasználási területeken is keresettek. A többrétegű szén nanocsövek (MWCNT) funkcionalizálási módszereit általában az igényelt tulajdonságok és az alkalmazási terület figyelembevételével választják ki. A szennyezőanyagok (festékek, peszticidek, antibiotikumok, szénhidrogének, stb.) eltávolítására nanoméretű fém-oxid kompozitokat is alkalmaznak. Jelen kutatómunka elsősorban az alkánok, gyűrűs szénhidrogének, valamint a metilénké (MB) festékanyag vízből történő eltávolítására irányul MWCNT-alapú adszorbensek segítségével.

Új molekuláris felismerési eljárást alkalmaztam szkandium-ion abszorpciójának vizsgálatára vizes oldatból makrociklusos vegyületek (koronaéterek és kriptand) alkalmazásával. Kutatómunkám során a szkandium vörösiszappból történő kinyerésének lehetőségeit vizsgáltam. A ritkaföldfémek kinyerése területén szerzett ismeretek potenciálisan

felhasználhatók a szkandium elválasztásában és tisztításában a makrociklusos folyadék-folyadék és szilárd-folyadék extrakciós eljárások alkalmazásával.

1. A KUTATÓMUNKA CÉLKITŰZÉSEI

A kutatás célja hatékony és környezetbarát adszorbensek kidolgozása környezeti rehabilitációs technikákhoz, amelyek segítségével a szennyezőanyagok felszíni vizekből eltávolíthatók. A kutatás keretein belül tanulmányoztam a kifejlesztett adszorbensek fizikai-kémiai jellemzőit. Ezeket a jellemzőket összefüggésbe hoztam a különböző modell szénhidrogén- és metilénkék-szennyezők eltávolítási hatékonyságával.

A dolgozat célkitűzései a következők:

- A többrétegű szén nanocsövek (MWCNT) felületi szerkezetének módosítása mikroemulziós-típusú funkcionizálással az adszorbens hidrofób tulajdonságának javítása érdekében;
- A kezeletlen és funkcionizált többrétegű szén nanocsövek tanulmányozása felületanalitikai módszerekkel annak megállapítására, hogy a MWCNT célzott funkcionálása javítja-e az adszorpciós kapacitást és a szennyezőanyag-eltávolítási hatékonyságot szénhidrogének (undekán, kerozin, toluol) esetében;
- Különböző kinetikai modellek vizsgálata a toluol adszorpciója kapcsán, továbbá becslések elvégzése ezen szakaszos folyamat teljesítményét jellemző paraméterekre (tartózkodási idő, hőmérséklet) vonatkozóan;
- Felületkémiai vizsgálatok elvégzése és a metilénkék-eltávolítás hatékonyságának vizsgálata modell oldatokból nanoméretű fém (vanádium, cérium)-oxidokat és kevert fém-oxidokat tartalmazó MWCNT kompozitokon.
- Azon tényezők (koncentráció, tartózkodási idő, hőmérséklet) azonosítása, amelyek befolyásolják az adszorbensek hatékonyságát és hatással vannak a metilénkék szennyezőanyag adszorpciójára.

Ezenkívül jelen kutatás nemcsak a hazai, hanem a globális környezeti problémákkal is foglalkozik a vörösiszap ipari hulladék felhasználásával kapcsolatban, amely a timföldgyártás során keletkezik. A vörösiszap számos értékes fémeket tartalmaz, ideértve a ritka földfémeket (REE-k) is, mint például a Sc, La, Y, Ce stb. Ezért a vörösiszap hasznosításának egyik lehetséges módja ezen fémek kinyerése.

A kutatás ezen részének céljai:

- Makrociklusos vegyületek (koronaéterek és kriptand) szkandium-ion kinyerési képességének tanulmányozása folyadék-folyadék extrakcióval molekuláris felismerési módszer alkalmazásával;
- Az optimális paraméterek (extrahálószer koncentrációja, oldat pH-ja) meghatározása a Sc, La, Y, Ce fémionok kinyerésére folyadék-folyadék extrakcióval kriptand reagens alkalmazásával;
- A skandium kinyerési technikájának megtervezése a hazai vörösiszapból.

A makrociklusos vegyületek és a Sc^{3+} közötti komplexek szerkezetének azonosítása fontos feladat a molekuláris felismerési technológián alapuló hatékony kinyerési rendszerek kidolgozásához. A kísérleti eredmények hozzájárulnak a vörösiszap, mint ipari hulladék komplex felhasználásához.

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

Munkám során tanulmányoztam a mikroemulziós módszerrel felületkezelt és nanofém-oxidokkal alkotott MWCNT minták felületi tulajdonságait és ezen anyagok környezeti alkalmazhatóságát. A szénhidrogének eltávolításának hatékonysága – többek között - az adszorbensek hidrofób jellegétől függ. A szénhidrogén láncok felületen történő rögzítésével sikerült a többrétegű nanocsövek hidrofób tulajdonságait jelentősen javítani. Referenciaként aktív-szén-alapú mintákat használtam az újonnan elkészített és a hagyományos adszorbens anyagok összehasonlításához.

A MWCNT felületi módosítására, valamint szennyezés mentesítésre (metilénkék vízből történő eltávolítására) fém-oxidokat (vanádium, cérium) és azok keverékeit használtam fel.

Makrociklusos molekulákat alkalmaztam a háromértékű ritkaföldfémek folyadék-folyadék extrakcióval történő kinyerésére vizes oldatokból. Az alábbi makrociklusos vegyületeket használtam:

- 1,4,7,10-tetraoxaciklododekán (12-korona-4, 12-C-4, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$, 98%),
- 1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadekán (15-korona-5, 15-C-5, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$, 98%),
- 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10diazabiciklo[8.8.8]hexakozán (kriptand 2.2.2 vagy kriptofix 2.2.2, C2.2.2, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$, 98%),
- diciklohexil-18-korona-6 (DC18-korona-6, DC18-C-6, $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6$, 98%).

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

3.1. Szén nanocső alapú adszorbensek

A kísérletek során a Timensnano kínai gyártmányú, katalitikus kémiai gőzleválasztási technikával (CVD) előállított többrétegű (TNNF-6 típusú) nanocsöveket használtam. A kereskedelmi MWCNT tisztasága >95%, hossza 5-20 μm , külső átmérője 10-20 nm.

3.1.1. MWCNT mikroemulziós technikával történő modifikálása

Szappanosított kókuszolajat (laurinsav, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ és 5% mirisztinsav, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ keverékét) használtam fel felületaktív anyagként. A kókuszolaj elszappanosítása során $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOK}$ -t képződik. A szappanosítás után felületaktív anyag (10 m/m%), desztillált víz (25 m/m%), izoamil-alkohol (40 m/m%), valamint szénhidrogén (n-oktán, 25 m/m%) tartalmú mikroemulziós keveréket készítettem. A módosított adszorbens előállításához 10 g MWCNT-t és 20 mL elkészített mikroemulziós oldatot kevertem össze. A keverést követően az így kapott anyagot 48 órán keresztül 65 °C-on szárítottam. Az újonnan előállított mikroemulziós többrétegű szén nanocsövet „ μEMWCNT ”-nek neveztem el.

3.2. Nanofém-oxiddal alkotott MWCT kompozitok előállítása

3.2.1. Vanádium-pentoxid nanorészecskék előállítása

A vanádium-pentoxid (V_2O_5) előállítása cetyl-trimetil-amónium-bromid (CTAB) kationos felületaktív anyag segítségével történt. Először 0,1 g NH_4VO_3 -ot és 0,1 g CTAB-t oldottam fel egy 7:3 arányú desztillált víz-etanol keverékben (100 mL). Ezt követte a salétromsav lassú hozzáadása folyamatos keverés mellett, amíg a pH 2,5-re nem csökkent, annak érdekében, hogy tiszta oldat és H_3VO_4 részecskék képződjenek. Az elegyet 6 órán át keverttem. A csapadékot tízszeres mennyiségű desztillált vízzel mostam át, majd végül etanollal öblítettem. Ezután 1 órán keresztül 90 °C-on szárítottam. A szárítás végén kapott V_2O_5 nanorészecskéket „előkészített mintának” neveztem el. A szárított mintát 500 °C-on kalcináltam (a V_2O_5 600 °C-ig hőstabil).

3.2.2. Cérium-dioxid nanorészecskék előállítása

A cérium-dioxid előállítása hidrotermális módszerrel autoklávban történt. A hidrotermális módszert sikeresen alkalmazzák nanoméretű anyagok előállítására, valamint nagytisztaságú, homogén és ultrafinom porok készítésére is. Ennek a technikának a fő előnye a keletkező anyag magas fokú kristályossága. A felhasznált anyagok cérium(IV)-szulfát-

tetrahidrát, karbamid és cetyl-trimetil-amónium-bromid voltak. A nanorészecskék kicsapódásának megakadályozása érdekében felületaktív anyagként CTAB-t alkalmaztam. Először 2,34 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -t, 1,39 g karbamidot és 2,1 g CTAB-t oldottam fel 50 mL desztillált vízben, majd 30 percig kevertem. Az elegyet autoklávba helyeztem és 12 órán keresztül $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartottam. A kapott cérium hidroxidot többször desztillált vízzel mostam, majd centrifugálással a vizes oldatból leválasztottam. Ezután 1 órán keresztül $90\text{ }^\circ\text{C}$ -on szárítottam és $500\text{ }^\circ\text{C}$ -on kalcináltam.

3.2.3. $\text{V}_2\text{O}_5:\text{CeO}_2$ nanokompozit előállítása

A keskeny tiltott sávval (2,2-2,8 eV) rendelkező V_2O_5 fotoaktív anyag kombinálása a széles tiltott sávú (3.23 eV) CeO_2 fotoaktív anyaggal lehetővé teszi a $\text{V}_2\text{O}_5:\text{CeO}_2$ kompozit alkalmazását nemcsak a káros metilénkéék festék eltávolítására, hanem a nem mérgező melléktermékei lebontására is.

Az elkészített V_2O_5 -t és a CeO_2 -t 1:3 mólarányban kevertem össze a $\text{V}_2\text{O}_5:\text{CeO}_2$ kompozit előállításához. A két fém-oxidot etanolban 6 órán keresztül mágneses keverő segítségével kevertem. A kapott keveréket 2 órán át $500\text{ }^\circ\text{C}$ -on kalcináltam.

3.2.4. Nanofém-oxidokkal módosított MWCNT kompozitok előállítása

Az első lépésben a MWCNT-t erős savakkal (H_2SO_4 és HNO_3 3:1 arányú keverékével) kezeltem. A folyamat során az erős oxidálószer hatására kémiai aktív oxidációs hibahelyek jönnek létre, amelyek karboxil (-COOH), karbonil (-CO) és hidroxil (-OH) csoportokat kötnek a MWCNT felületéhez. Az oxigéntartalmú felületi csoportok fém-oxid fázisok rögzítőhelyeként működnek a funkcionálás során. Koncentrált savkeverékben 2 g MWCNT-t szuszpendáltam, majd 30 percig ultrahangos kezelést alkalmaztam. Ezt követően a keveréket egy gömblombikba helyeztem át és 8 órán keresztül $180\text{ }^\circ\text{C}$ -on refluxáltam. A kapott keveréket desztillált vízzel többszörösen mostam, amíg az oldat pH-ja 7-re növekedett.

A többretegű nanocsövek felületének funkcionálását fém-oxidokkal, hidrotermikus módszerrel végeztem. Az előkészített egyedi fém-oxidokat (CeO_2 és V_2O_5) valamint keveréküket 5 m/m% mennyiségben adtam hozzá az oxidált MWCNT-hez, melyhez 70 mL etanolt adtam. Az elegyet $40\text{ }^\circ\text{C}$ -on 4 órán át kevertem mágneses keverővel, majd 30 percig ultrahangos kezelést is alkalmaztam, mielőtt 4 órán át $90\text{ }^\circ\text{C}$ -on refluxáltam. A kapott keveréket autoklávba helyeztem és 4 órán át $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartottam. Végül a minták szárítása során $85\text{ }^\circ\text{C}$ -on az etanol elpárologtatásra került.

3.3. Analitikai mérési módszerek

A kezeletlen és az újonnan előállított adszorbensek kémiai, morfológiai és felületi tulajdonságainak vizsgálatához számos analitikai módszert alkalmaztam, úgy mint: röntgen diffrakció (XRD), transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), pásztázó elektronmikroszkópia energiadiszperzív röntgen analizátorral (SEM-EDX), alacsony hőmérsékletű nitrogén adszorpció/deszorpció (BET), atomerő mikroszkópia (AFM), termikus analízis (TG/DTG) és Raman spektroszkópia.

3.4. Adszorpciós kísérletek

A szakaszos adszorpciós kísérletek során a friss MWCNT, a mikroemulzifikált MWCNT és a fém-oxid nanorészecskékkel adalékolt MWCNT adszorbensek alkalmazását tanulmányoztam a kiválasztott szénhidrogén és festék szennyezőanyagok vizekből történő eltávolítási hatékonyságának tanulmányozása céljából.

Az adszorpciós kapacitásokat két különböző módszer (gázkromatográfia (GC) és ultraibolya-látható spektroszkópia (UV-Vis)), segítségével értékeltem. A megfelelő analitikai módszer kiválasztása az adszorpciós tesztekben használt szénhidrogének (n-undekán, kerozin, toluol) vagy metilénkéék modellvegyületek típusától függően történt.

3.5. RFF extrakció makrociklusos vegyületekkel

A RFF ionok folyadék-folyadék extrakciós módszerrel történő elválasztását két különböző típusú makrociklusos vegyülettel (koronaéterekkel és kriptanndal) végeztem. A 1,2-diklóretánt szerves oldószerként alkalmaztam a makrociklusos vegyületek oldásához. A fémionok organikus fázisból történő visszanyerése inorganikus savval történt.

A Sc^{3+} és/vagy La^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+} ionokat tartalmazó modell-oldatok esetében a makrociklusos vegyületek és a fémionok közötti komplexképződést induktív csatolású plazma optikai emissziós spektroszkópiás (ICP-OES) módszerrel tanulmányoztam.

4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

A felületkezelt MWCNT és a nanofém-oxidokkal alkotott MWCNT kompozitok felületén lejátszódó adszorpciós folyamatok értelmezéséhez szükséges a (i) MWCNT felületkémiai tulajdonságainak tanulmányozása az előkezelés előtt és után, valamint az (ii) alkalmazott kezelés hatásainak vizsgálata a szennyező anyagok vízből történő eltávolítási

hatékonysága kapcsán. Az újonnan előállított adszorbensek felületén lejátszódó folyamatok értelmezése segítséget nyújthat a szennyezett víztestek kármentesítésében.

A vörösiszap potenciálisan másodlagos fémforrásnak tekinthető, amely számos értékes fémeket tartalmaz: Fe_2O_3 (33-40%), TiO_2 (4-6%), V_2O_5 (0,2-0,4%), ritkaföldfémek (2000-2500 ppm), Sc (50-100 ppm), stb. A szkandium jelentős fontossággal bír pl. a repülőgép- és elektronikai-iparban, alumínium-szkandium ötvözetek gyártásában, illetve nagy intenzitású fényforrások előállításában. A szkandium vörösiszaból történő kinyerésének egyik fő nehézsége a hasonló fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkező többi elemtől való szelektív elválasztása. A kutatómunka másik célja a koronaéterek (15-C-5, 12-C-4, DC18-C-6) és a kriptand (C2.2.2), mint új extrakciós szerek hatásának vizsgálata a szkandium-ion kinyerési rendszerekben. Ráadásul a ritkaföldfémek és a szkandium kinyerésével a vörösiszap egy részének komplex hasznosítása történik, ezáltal csökkenthető a tárolt lúgos tulajdonságú anyag mennyisége és enyhíthető a környezetre gyakorolt veszélyes hatása is.

A főbb eredmények a következő pontokban foglalhatók össze:

TÉZISPONTOK

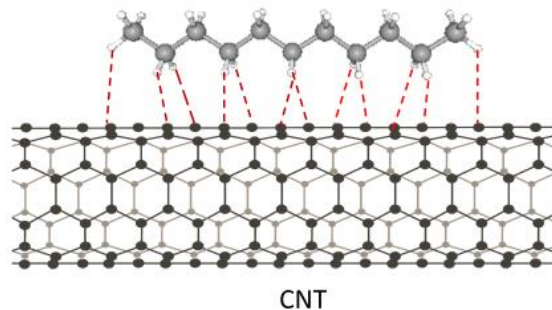
4.1. A szénhidrogének (undekán, kerozin, toluol) vízből történő eltávolítása mikroemulzifikált többfalú szén nanocső (μEMWCNT) alapú adszorbenssel:

4.1.1. Megállapítottam, hogy a többrétegű szén nanocsövek (MWCNT) nem-kovalens mikroemulziós technikával történő funkcionálizálása nem változtatja meg a nanocsövek kristályszerkezetét. A Raman-spektroszkópiai vizsgálatok alátámasztották a szén nanocsövek és a módosításhoz használt zsírsav-észterek funkcionális csoportjai közötti kölcsönhatást. A termogravimetriás mérésekkel kimutattam, hogy a mikroemulziós kezelés során zsírsav-észterek tapadnak a MWCNT felületéhez. BET tanulmányokkal kimutattam, hogy a mikroemulziós felületkezelés 37%-kal csökkenteti a MWCNT fajlagos felületét a mikropórusok eltömődése miatt. Ez az eredmény továbbá azt is bizonyítja, hogy a funkcionális csoportok sikeres beépülnek. A mikropórusok eltömődése nincs jelentős hatással a szénhidrogén-típusú szennyezőanyagok vízből történő eltávolításának hatékonyságára [P1-2].

4.1.2. Adszorpciós tesztekkel, valamint GC és UV-Vis vizsgálatokkal bebizonyítottam, hogy a mikroemulziós technika, mint a felületi funkcionálizálás egy fajtája, jótékony hatással van az MWCNT hidrofób tulajdonságaira anélkül, hogy további funkcionálizálási és

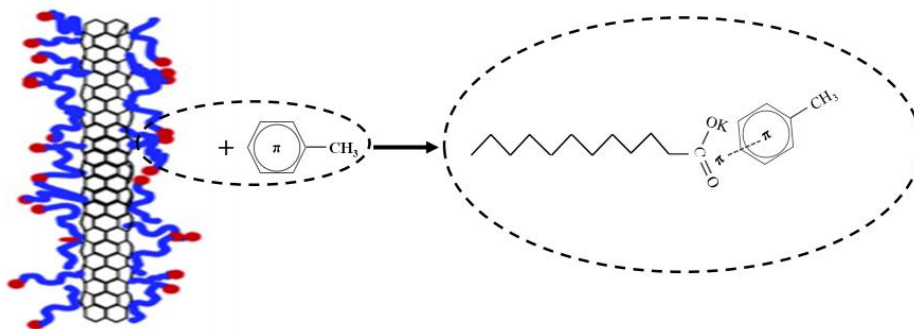
átalakulási lépésekre lenne szükség a szénhidrogén láncok rögzítéséhez. A μ EMWCNT adszorpciós kapacitása magasabb volt, mint a kezeletlen mintáé az összes vizsgált modell szénhidrogén-víz oldat esetében (alkánok és aromás szénhidrogének). Ráadásul a μ EMWCNT adszorpciós kapacitása a kerozin esetében kétszer, illetve háromszor nagyobb volt, mint amit a kereskedelmi Chemiviron Carbon F300 és Norit GAC 1240 EN aktív szén-alapú adszorbensek esetén [P1].

4.1.3. Az alkánok nanocsöveken történő adszorpcióját a $\text{CH}\cdots\pi$ kölcsönhatásokkal értelmeztem. A $\text{CH}\cdots\pi$ kapcsolat egy gyenge nem-kovalens hidrogénkötés. A friss MWCNT esetében a kölcsönhatás a telített szénhidrogének (undekán, kerozin) hidrogén atomjai és a MWCNT szénatomjai között történik (1.ábra) [P1-2].



1. ábra. Undekán ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}$) adszorpciója nanocsöveken (----- hidrogénkötés).

4.1.4. A toluol szén nanocsöveken történő adszorpciójának növekedését a felülethez kötött molekulák $-\text{C}=\text{O}$ csoportjai és a nanocsövek aromás struktúrája közötti π - π kölcsönhatással értelmeztem. A toluol szorpciója a μ EMWCNT felületen összhangban van a szén nanocsöveken (CNTs) történő szerves szennyező anyagok eddig ismert adszorpciós mechanizmusával, ahogy az a 2. ábrán látható [P1].



2. ábra. A felületkezelt szén nanocsöveken (μ EMWCNT) történő toluol adszorpció mechanizmusa.

4.1.5. Megfigyeltem, hogy a toluol adszorpciójának kísérleti adatai jól illeszkednek a pszeudomásodrendű kinetikai modellhez ($R^2 > 0,99$). Továbbá az adszorpció számított aktiválási energiája 43,73 kJ/mol, ami alátámasztja azt a feltételezést, hogy a szorpció folyamat kemisorpció [P1].

4.2. Nanofém-oxidokkal alkotott MWCNT kompozitok alkalmazása metilénkék festék vízből történő eltávolítására:

4.2.1. TGA, BET, XRD, SEM-EDX és TEM vizsgálatokkal igazoltam a nano-fémoxidok MWCNT-felülethez való kötődését a grafén-rétegek kristályszerkezetének és morfológiájának jelentős megváltozása nélkül. A V_2O_5 , CeO_2 és $V_2O_5:CeO_2$ felvitele az oxidált MWCNT-felületre néhány mikropórus eltömődését okozta. Ugyanakkor az adszorpció kezeléshez rendelkezésre álló fajlagos felület viszonylag nagy maradt (115–135 m^2/g) [P3].

4.2.2. Megfigyeltem, hogy a metilénkék vízből történő eltávolításának hatékonysága MWCNT segítségével jelentősen nőtt azt követően, hogy a MWCNT-hoz $V_2O_5:CeO_2$ keveréket adagoltam (qt értéke 2,4-ről 56,7 mg/g-ra, és RE értéke 2,7-ről 63,8%-ra növekedett) [P3].

4.2.3. A friss MWCNT esetében arra a következtetésre jutottam, hogy aromás π - π kölcsönhatás alakulhat ki a metilénkék gyűrűjének π -kötései és a többrétegű szén nanocsövek gyűrűjének π -kötései között. A MWCNT felület funkcionálizálása kovalens -OH, -COOH, -C=O csoportok képződésével járt a savas kezelés során. Elektrosztatikus kölcsönhatások alakulhatnak ki a karboxil csoport és a kationos metilénkék között. Kialakulhat egy kötés a nitrogénatom elektronpárja és a nanocsövek végén vagy hibahelyeken lévő hidrogénatom között. Ezért az oxidált MWCNT esetében az adszorpció vegyes mechanizmust követhet (π - π és elektrosztatikus kölcsönhatások) [P3].

4.2.4. Értelmeztem a nano-fémoxidok kapcsolódását az oxidált MWCNT felülethez hidroxil- vagy karboxil csoportok jelenlétében. Ezen poláris csoportok képesek reagálni a fém-oxidokkal a nanocsövek felületére történő felvitelük során. A félvezető fém-oxid (CeO_2 , V_2O_5) jelenléte a MWCNT felületén elektrontranszfer jelenséget eredményez, vagyis elektronok vándorolnak a nanorészecskékből a nanocsövekre (elektroninjekció). Ez

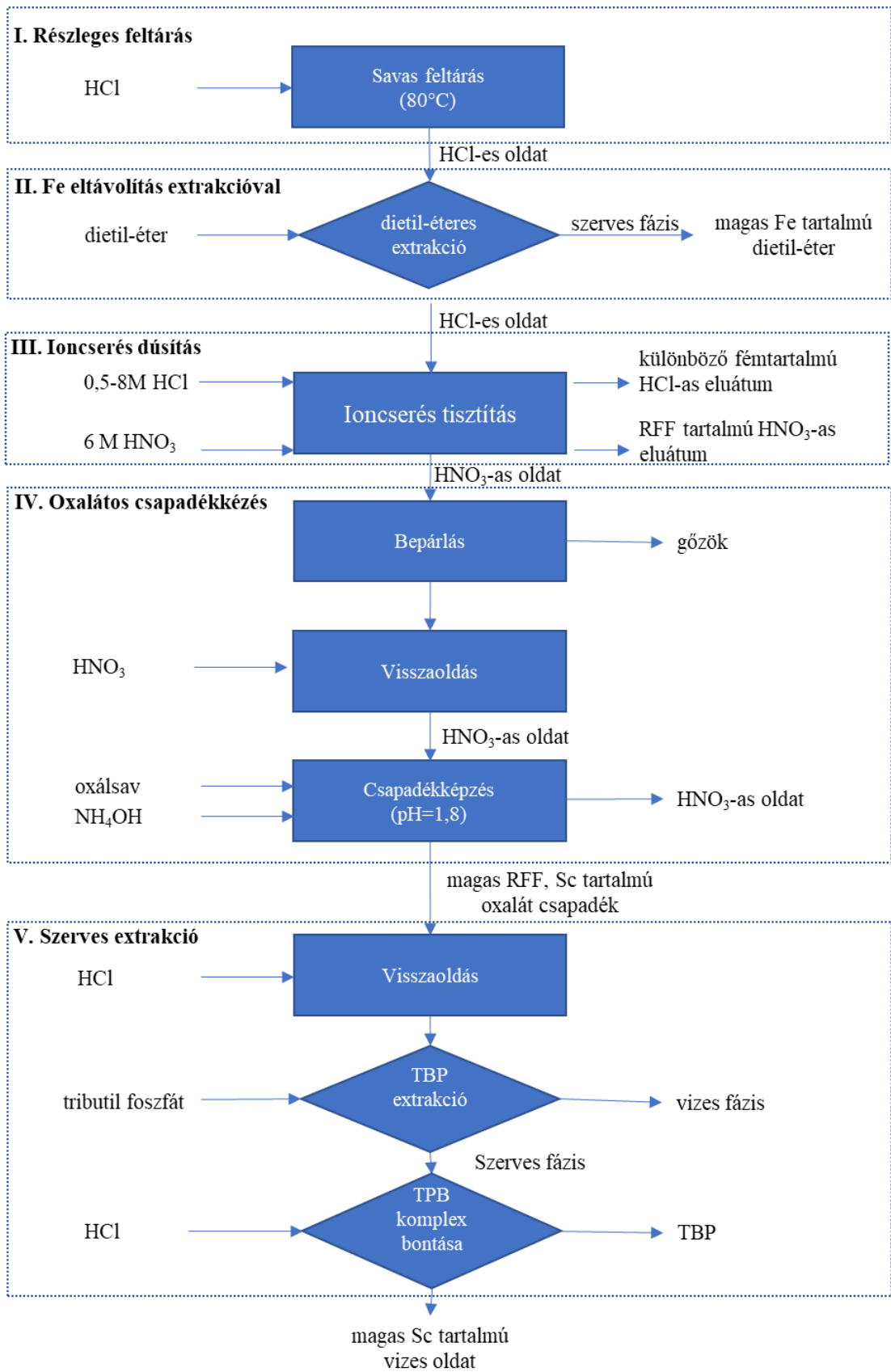
fokozott MB adszorpcióhoz vezet a MB molekulák és a grafén rétegek aromás gyűrűi között a π - π kölcsönhatások révén [P3-4].

4.3. A molekuláris felismerés eljáráson alapuló szkandium kinyerés:

4.3.1. Makrociklusos vegyületek (koronaéterek, kriptand) alkalmazásával a ritkaföldfém-ionok szelektív kinyerésére tettem javaslatot. A makrociklusos vegyületek képesek méretük alapján felismerni az üregükben elhelyezkedő "vendég" kationokat. Az RFF ionok és a makrociklusos molekulák közötti komplexképzést ICP-OES technikával igazoltam. Kimutattam az oldat pH-jának és a makrociklusos vegyületek koncentrációjának jelentős hatását az extrakció hatékonyságára. A kriptand extrahálószer (0,008 mol/L C2.2.2) alkalmazása vizes modell oldatból (25 mg/L RFF) a Sc^{3+} ionok 97%-os szelektív eltávolítását tette lehetővé pH=2 esetén (összehasonlítva a Y = 18%, La = 10% és Ce = 9% értékekkel.) A szkandium kiugróan nagy eltávolítási határfoka a C2.2.2 a molekuláris felismerő képességének tulajdonítható. Ráadásul a kriptand molekula egy háromdimenziós szerkezet, amely képes a vendégionokkal a koronaétereknél stabilabb komplexeket képezni. Ezen eredmények potenciális értéket képviselhetnek a ritkaföldfémek kinyerési technológiájának kidolgozásában [P5-6].

4.3.2. A szkandium kinyerésére irányuló molekuláris felismerésen alapuló eljárás kidolgozása során szerzett ismereteimet felhasználtam új típusú szilárd fázisok kifejlesztésére szilárd-folyadék extrakciós technikákhoz. A 3-aminopropil-trietoxi-szilánnal (APTES) és kriptanddal (C 2.2.2) módosított SiO_2 nanorészecskék alkalmasnak bizonyultak vizes modell oldatból történő szkandium eltávolításra. A komplexált szkandium ionok hatékonyan kinyerhetők/eltávolíthatók (>95,0%) az újonnan előállított adszorbens fázisról 0,1 mol/L HCl segítségével [P7].

4.3.3. Olyan - szkandium vörösiszapból történő szelektív kinyerésére alkalmas - eljárást dolgoztam ki, amely több lépésből áll: részleges savas feloldás, vas eltávolítása dietil-éteres extrakcióval, a fő elemek elválasztása kationcserélő gyantával a ritkaföldfém (Sc, Ce, La)-ionoktól, RFF oxalátos csapadék képzése, a szkandium ion kinyerése folyadék-folyadék extrakcióval (szerves foszfor vagy makrociklusos vegyületek felhasználásával) vagy szilárd fázisú adszorpcióval (szerves foszforvegyülettel módosított szilárd hordozón) [P8-10]. Ezen eljárással laboratóriumi körülmények között a vörösiszap Sc-tartalma 35-40%-os határfokkal nyerhető ki. Az alkalmazott eljárás technológiai lépéseit a 3. ábra mutatja [R11].



3. ábra. A szkandium kinyerésének folyamata vörösiszaptól.

A tézisek alapját képező, nemzetközi folyóiratokban megjelent tudományos közlemények [P], valamint projekt-jelentések [R]:

- P1. Al-Jammal, N., Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Zsirka, B., Cretescu, I., Vágvolgyi, V., Sebestyén, V., Le Phuoc, C., Rasheed, R.T., Domokos, E., 2020. Functionalized carbon nanotubes for hydrocarbon removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, 103570. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103570>
- P2. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Hafad, S.A., Rasheed, R.T., Al-Jammal, N., Mallah, M.A., Salman, A.D., Le, P.C., Domokos, E., Aldulaimi, M., 2022. Functionalized multi-walled carbon nanotubes for oil spill cleanup from water. *Clean Techn Environ Policy* 24, 519–541. <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02104-0>
- P3. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Le, P.C., Le H.S., Adelikhah M., Rasheed, R.T., Salman, A.D., Domokos, E., Kułacz, K., Nguyen, X.C., 2022. Nanocomposites over modified multiwalled carbon nanotubes for the removal of cationic dye from water, *Total Environment Research Themes*, 3–4, 2022, 100005, doi:10.1016/j.totert.2022.100005
- P4. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Rasheed, R.T., Salman, A.D., Adelikhah, M., Cuong, L.P., Cretescu, I., 2021. V₂O₅ nanoparticles for dyes removal from water. *Chem J Mold* 16, 102–111. <https://doi.org/10.19261/cjm.2021.911>
- P5. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Jalhoom, M.G., Le, P.-C., Abdullah, T.A., Cretescu, I., Domokos, E., Nguyen, V.-H., 2022. Potential Application of Macrocyclic Compounds for Selective Recovery of Rare Earth Scandium Elements from Aqueous Media. *J. Sustain. Metall.* 8, 135–147. <https://doi.org/10.1007/s40831-021-00484-7>
- P6. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Jalhoom, M.G., Ibrahim, R.I., Domokos, E., Al-Mayyahi, M.A., Abdullah, T.A., Szabolcs, B., Al-Nuzal, S.M.D., 2022. Studying the extraction of scandium(III) by macrocyclic compounds from aqueous solution using optimization technique. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19, 11069–11086. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-03917-2>
- P7. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Jalhoom, M.G., Le Phuoc, C., Mohsen, S., Adnan Abdullah, T., Zsirka, B., Cretescu, I., Domokos, E., Stan, C.D., 2020. Novel hybrid nanoparticles: Synthesis, functionalization, characterization, and their application in the uptake of scandium (III)Ions from aqueous media. *Materials* 13, 5727. <https://doi.org/10.3390/ma13245727>
- P8. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Rédey, Á., Le, P.-C., Nguyen, X.C., Domokos, E., Abdullah, T.A., Vagvolgyi, V., Chang, S.W., Nguyen, D.D., 2021. Enhancing the recovery of rare earth elements from red mud. *Chemical Engineering & Technology* 44, 1768–1774. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100223>
- P9. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Jalhoom, M.G., Abdullah, T.A., Le, P.-C., Viktor, S., Domokos, E., Nguyen, X.C., La, D.D., Nadda, A.K., Nguyen, D.D., 2022. A selective hydrometallurgical method for scandium recovery from a real red mud leachate: A comparative study. *Environmental Pollution* 308, 119596. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119596>
- P10. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Mohsen, S., Abdullah, T.A., Le, P.-C., Sebestyén, V., Sluser, B., Cretescu, I., 2022. Scandium Recovery Methods from Mining, Metallurgical Extractive Industries, and Industrial Wastes. *Materials (Basel)* 15, 2376. <https://doi.org/10.3390/ma15072376>
- P11. **Juzsakova, T.**, Varga, B., Pap, T., 2023. Ritkaföldfémek kinyerése és másodlagos nyersanyagok előállítása a vörösiszap komplex hasznosítása keretében/ Utilization of the red mud to recover rare earth element, Final project report, GINOP-2.2.1-15-2017-00106. Pannon Egyetem, Veszprém

A kutatási témához közvetve kapcsolódó egyéb közlemények:

1. Al-Jammal, N., **Juzsakova, T.**, 2017. Review on the effectiveness of adsorbent materials in oil spills clean up, in 7th Int. Conf. International Council of Environmental Engineering Education (ICEEE), Budapest, 131–138. ISBN: 97896344906301
2. **Juzsakova, T.**, Al-Jammal, N., Cretescu, I., Sebestyén, V., Le Phuoc, C., Domokos, E., Rédey, Á., Stan, C.D., 2018. Case studies for clean technology development in the chemical industry using zeolite based catalysts. *Minerals* 8, 462. <https://doi.org/10.3390/min8100462>
3. Al-Jammal, N., **Juzsakova, T.**, Halmágyi, T., Sebestyén, V., Zsirka, B., Domokos, E., Cretescu, I., Rédey, Á., 2019. Study on dealuminated zeolitic tuff for hydrocarbon removal from water, *Environ. Eng. Manag. J.*, 188, 1809 <https://doi.org/10.30638/eemj.2019.172>
4. Al-Jammal, N., **Juzsakova, T.**, Zsirka, B., Sebestyén, V., Németh, J., Cretescu, I., Halmágyi, T., Domokos, E., Rédey, Á., 2019. Modified Jordanian zeolitic tuff in hydrocarbon removal from surface water. *Journal of Environmental Management* 239, 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.079>
5. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Ákos, R., Ibrahim, R.I., Al-Mayyahi, M.A., Mohsen, S., Abdullah, T.A., Domokos, E., 2021. Synthesis and surface modification of magnetic Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles and its application in uptake of scandium (III) ions from aqueous media. *Environ Sci Pollut Res* 28, 28428–28443. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12170-4>
6. Thuy, L.T.X., Suong, L.T., Cuong, L.P., **Juzsakova, T.**, 2020. Application of activated carbon and PGα21Ca to remove methylene blue from aqueous solution, In: *Sustainable Development of Water and Environment, ICSDWE 2020. Environmental Science and Engineering*, Jeon, H.-Y. (Ed.), Springer, pp. 11. https://doi.org/10.1007/978-3-030-45263-6_14
7. Abdullah, T.A., Nguyen, B.S., **Juzsakova, T.**, Rasheed, R.T., Hafad, S., Mansoor, H., Al-Jammal, N., Salman, A.D., Awad, H.A., Domokos, E., Le, P.C., Nguyen, V.H., 2021. Promotional effect of metal oxides (MxOy = TiO₂, V₂O₅) on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) for kerosene removal from contaminated water, *Materials Letters* 292, 129612 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129612>
8. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Rasheed, R.T., Salman, A.D., Sebestyén, V., Domokos, E., Sluser, B., Cretescu, I., 2021. Polystyrene-Fe₃O₄-MWCNTs nanocomposites for toluene removal from water. *Materials* 14, 5503. <https://doi.org/10.3390/ma14195503>
9. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Mansoor, H., Salman, A.D., Rasheed, R.T., Hafad, S.A., Mallah, M.A., Domokos, E., Cuong, N.X., Nadda, A.K., Chang, S.W., Le, P.C., Nguyen, D.D., 2022. Polyethylene over magnetite-multiwalled carbon nanotubes for kerosene removal from water. *Chemosphere* 287, 132310. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132310>
10. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Rasheed, R.T., Mallah, M.A., Salman, A.D., Le, P.C., Jakab, M., Zsirka, B., Kułacz, K., Sebestyén, V., 2022. V₂O₅, CeO₂ and their MWCNTs nanocomposites modified for the removal of kerosene from water, *Nanomaterials* 12(2) 189, <https://doi.org/10.3390/nano12020189>
11. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Le, P.-C., Kułacz, K., Salman, A.D., Rasheed, R.T., Mallah, M.A., Varga, B., Mansoor, H., Mako, E., Zsirka, B., Nadda, A.K., Nguyen, X.C., Nguyen, D.D., 2022. Poly-NIPAM/Fe₃O₄/multiwalled carbon nanotube nanocomposites for kerosene removal from water. *Environmental Pollution* 306, 119372. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119372>

12. **Juzsakova, T.**, Salman, A.D., Abdullah, T.A., Rasheed, R.T., Zsirka, B., Al-Shaikhly, R.R., Sluser, B., Cretescu, I., 2023. Removal of methylene blue from aqueous solution by mixture of reused silica gel desiccant and natural sand or eggshell waste. *Materials* 16, 1618. <https://doi.org/10.3390/ma16041618>

A tézisekhez kapcsolódó nemzetközi konferencia előadások:

1. **Juzsakova, T.**, Sebestyén, V., Al-Jammal, N., Németh, J., Domokos, E., Rédey, Á.: Follow up of the removal efficiency of oil contaminations in surface waters by environmental assessment, 7th International Council of Environmental Engineering Education International Conference, Óbuda University, Budapest, November 17-18, 2016.
2. **Juzsakova, T.**, Al-Jammal, N., Németh, J., Sebestyén, V., Fráter, T., Rédey, Á.: Environmentally Friendly Chemical Technology Developments/Környezetbarát kémiai technológia fejlesztések, XIII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, Kolozsvár, Románia, 2017. április 5-8.
3. **Juzsakova, T.**, Cretescu, I., Al-Jammal, N., Domokos, E., Nemeth, J., Sebestyén, V., Rédey, Á.: Clean technology development in the chemical industry, 9th International Conference on Environmental Engineering and Management, Bologna, Italy, September 6-9, 2017.
4. **Juzsakova, T.**, Al-Jammal, N., Ifju, Zs., Domokos, E., Nemeth, J., Rédey, Á.: Development of microemulsified multiwall carbon nanotubes as adsorbents for oil spills clean up, 9th International Conference on Environmental Engineering and Management, Bologna, Italy, September 6-9, 2017.
5. **Juzsakova, T.**, Ifju, Zs., Al-Jammal, N., Cretescu, I., Sebestyén, V., Domokos, E., Rédey, Á.: Carbon nanotubes for environmental mitigations, International Joint Conference on Environment and Light Industry, Budapest, November 24-25, 2017.
6. **Juzsakova, T.**, Sebestyén, V., Nemeth, J., Cretescu, I., Rédey, Á., Domokos, E.: Technological optimization in the inorganic chemical industry, International Joint Conference on Environment and Light Industry, Budapest, November 24-25, 2017.
7. **Juzsakova, T.**, Domokos, E., Sebestyén, V., Rédey, Á.: Multiwalled carbon nanotubes for depollution of water, Environmental legislation, Safety Engineering and Disaster Management, ELSEDIMA Conference, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania, May 17-19, 2018.
8. **Juzsakova, T.**, Al-Jammal, N., Cretescu, I., Sebestyén, V., Németh, J., Domokos, E., Rédey, Á.: Microemulsified carbon nanotubes for clean-up operations, 4th International Conference on Chemical Engineering, Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development, Iasi, Romania, October 31-November 2, 2018.
9. **Juzsakova, T.**, Bakonyi, Z., Domokos, E., Rédey, Á.: New developments in red mud reprocessing and utilization, 4th International Conference on Chemical Engineering, Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development, Iasi, Romania, October 31-November 2, 2018.
10. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Bakonyi, Z., Domokos, E.: New strategy for the recovery of rare earth elements (REEs) from Hungarian red mud, Conference on Global and Regional Environmental Protection, GLOREP 2018, Timisiora, Romania, November 15-17, 2018.
11. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Bakonyi, Z., Pap, T., Domokos, E.: Experimental investigation to recovery of rare earth elements (REEs) from Hungarian red mud using optimization technique, 9th International Conference on Climatic Changes and Environmental(Bio) Engineering, Óbuda University, Budapest, November 22-24, 2018.
12. **Juzsakova, T.**, Al-Jammal, N., Abdullah, T.A., Cretescu, I., Viktor, S., Le Phuoc, C., Domokos, E.: Modified carbon nanotubes for water cleaning, 11th International Conference Air and Water-Components of the Environment, Cluj-Napoca, Romania, March 22-24, 2019.
13. Salman, A.D., **Juzsakova T.**, Barbooti M.M.: Technological development for recovery of rare earth elements from red mud, Conference on postgraduate research in chemical engineering, CEPC3-2019, University of Technology, Baghdad, Iraq, May 5-7, 2019.

14. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Salman, A.D.: Hydrocarbons removal from water using MWCNTs as promising adsorbent material. 7th International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics CEMEPE and SECOTOX, Mykonos Island, Greece, May 19-24, 2019.
15. Salman, A.D., **Juzsakova T.**, Abdullah, T.A.: Process development for recovery of rare earth elements from red mud. 7th International CEMEPE and SECOTOX, Mykonos Island, Greece, May 19-24, 2019.
16. Abdullah, T.A., **Juzsakova T.**, Rashed, T.R., Salman, A.D., Al-Asadi, M., Rizk, R.: Metal nanoparticles modified carbon nanotubes as adsorbent materials to remove hydrocarbons from water. Keynote, 13th International Conference on Chemical, Agricultural, Environmental and Biological Sciences (BCAEBS-19) Budapest, July 22-24, 2019.
17. Rédey, Á., **Juzsakova T.**: Functionalized carbon nanotubes for hydrocarbon removal from water, 100 years from the founding of the School of Chemistry Taught in a Romanian in Cluj, „Chemia Napocensis-100”, Cluj-Napoca, October 9-12, 2019.
18. Abdullah T.A., **Juzsakova T.**, Rasheed T.R., Le Phuoc, C., AL-Lami M., Domokos, E.: Removal of paraffin hydrocarbons from wastewater for petroleum industries using metal oxides nanoparticles modified MWCNTs, 25th International Conference on Chemistry, Cluj-Napoca, October 24–26, 2019.
19. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Rashed T. Rasheed, R.T., Salman, A.D., Al-Lami, M., Adelikhah, M., Domokos, E.: Removal of methylene blue from water using V₂O₅ and MnO₂ nanoparticles modified MWCNTs. 14th International Conference on Waste Management, Ecology and Biological Sciences, Budapest, Hungary, November 8-9, 2019.
20. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Domokos, E., Abdullah, T.A.: Recovery of rare earths from red mud by high-pressure acid leaching, Oral, International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies IJCELIT 7, Óbuda University, Budapest, Hungary, November 21–22, 2019.
21. **Juzsakova, T.**, Salman, A.D., Varga, B., Kulcsár, G., Lauer, J., Pap, T.: Rare earth metals separation from bauxite waste by ion exchange and solvent extraction techniques, *Keynote*, 13th ICEEE-2022, International Annual Conference on “Global Environmental Development & Sustainability: Research, Engineering & Management”, Budapest, November 17-18, 2022.
22. **Juzsakova, T.**: Modification and characterization of advanced materials for environmental applications, Szeminárium, Department of Chemical Technology and Ecology, Shakarim University, Semey, Kazahsztán, October 31, 2023.

A tézisekhez kapcsolódó hazai konferencia előadások:

1. Pozsgai, Cs., Tiber, B., Varga, B., Kulcsár, G., Pap, T., **Juzsakova, T.**: Ritkaföldfémek kinyerése vörösiszaból extrakciós eljárással / Recovery of rare earth elements from red mud by extraction techniques, Műszaki Kémiai Napok 2023 Konferencia Engineering Chemistry Conference, Veszprém, 2023. április 18-20.
2. Tiber, B., Pozsgai, Cs., Varga B., Kulcsár G., Pap T., **Juzsakova T.**: Ritkaföldfémek kinyerése vörösiszaból ioncsere eljárással / Recovery of rare earth elements from red mud by ion exchange techniques, Műszaki Kémiai Napok 2023 Konferencia Engineering Chemistry Conference, Veszprém, 2023. április 18-20.
3. **Juzsakova, T.**, Varga, B., Kulcsár, G., Pap, T.: Fémionok kinyerése vörösiszaból ioncsérés elválasztással, XV. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia és 63. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Balatonszárszó, 2024. március 6-8.



University of Pannonia, Faculty of Engineering
Research Centre for Biochemical, Environmental and Chemical Engineering
Sustainability Solutions Research Laboratory

**MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF
ADVANCED MATERIALS FOR ENVIRONMENTAL
APPLICATIONS**

DSc Theses

Written by

Tatjana Juzsakova

Veszprém, Hungary

2024

INTRODUCTION

Global contamination of water bodies by organic (e.g. petroleum hydrocarbons, azo dyes, pesticides etc.) and inorganic (e.g. mineral acids, metals compounds, inorganic salts, etc.) pollutants from different industrial effluents poses threats to aquatic flora and fauna and public health. Numerous research studies have extensively assessed the environmental impacts of these pollutants and have found that their toxicity levels often have exceeded the limit values set by international standards. Water pollution is a threatening issue since it affects hundred millions of people within a short period of time. Hence, it necessitated urgent and concerted efforts to develop advanced methods for the elimination of the organic/inorganic compounds from polluted waters.

Since the last decade, the field of nanotechnology has greatly revolutionized the methods for environmental remediation because nanoparticles hold manifold merits such as large surface area, abundant active adsorption sites, high reactivity and small size. The carbon nanotubes (CNTs) can simply be defined as a group of carbon nanomaterials which have tubular structure and have an arrangement of hexagonal carbon atoms bonded covalently. The CNTs, in comparison with other nanoparticles show relatively higher adsorption affinity toward different compounds. Likewise, in the most recent times, CNTs are considered as potential adsorbents finding a variety of remediation applications in almost all environmental fields including removal of organic pollutants and heavy metals from aqueous media. This attention is attributed to a number of characteristic features such as low density, electrical conductivity, relatively large specific surface area, high inherent strength, higher adsorption capacity, good hydrophobicity, thermal and chemical stability and oleophilic characteristics. The methods for the functionalization of the multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) are usually selected in light of the required properties and the field of application. There are extensive applications of composite nanometal materials for removal of pollutants including dyes, pesticides, antibiotics, hydrocarbons, etc.

The removal of alkanes, aromatic hydrocarbons and methylene blue (MB) from water by MWCNTs based materials constitutes a significant part of this research. Molecular recognition methodology was used to test the recovery of scandium from solution with macrocyclic compounds (crown ethers and cryptand) in order to study whether the recovery of scandium from red mud or bauxite industrial residue could be considered. The knowledge gained in the field of REEs extraction with macrocyclic could be of potential value in the

separation and purification of Sc in REEs processing by applying liquid-liquid and solid-liquid extraction processes.

1. OBJECTIVES, SCOPE OF THE RESEARCH

This research is aimed at the elaboration of efficient, flexible and environmentally friendly adsorbents for environmental remediation techniques by removing pollutants from surface waters. The physico-chemical characteristics of the developed adsorbents were studied. These characteristics were correlated with the removal efficiencies of different model hydrocarbons and methylene blue dye.

The objectives and the goals of the theses are as given below:

- To modify the surface structure of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) by a microemulsion-type functionalization to improve the hydrophobic properties of the adsorbent;
- To study both the untreated and functionalized multiwalled carbon nanotubes by surface analytical techniques and to determine whether the tailored functionalization of the MWCNTs improves their adsorption capacity and pollutant removal efficiency towards hydrocarbons (undecane, kerosene, toluene);
- To investigate different kinetic models, moreover, estimate the parameters (time, temperature) characterizing the performance of batch processing for the purpose of toluene adsorption;
- To carry out surface chemistry studies and methylene blue removal efficiency investigations for model polluted solutions over single nanometal-oxides (vanadia, ceria) and over mixed nanometal oxides-doped MWCNTs particles;
- To identify the factors (concentration, contact time, temperature) that influence the performance of adsorbents for MB pollutant adsorption.

Also, this research deals not only with Hungarian but also global environmental issues of the utilization of red mud industrial waste that is generated in the industrial production of alumina. Red mud contains several valuable metals including rare earth elements (REEs) such as Sc, La, Y and Ce. Therefore, one of the possible ways of red mud utilization is metal recovery.

The objectives of this part of the work were:

- The study of the extraction ability of liquid macrocyclic compounds (crown ethers and cryptand) towards Sc^{3+} by liquid–liquid extraction from model solution using molecular recognition methodology;
- To identify the optimum conditions of the removal process (concentration of extractants; pH of solution) towards Sc, La, Y, Ce metal ions capture by cryptand in liquid–liquid extraction;
- To design the technique of scandium recovery from Hungarian red mud.

The identification of the structure of the complexes between macrocyclic compounds and Sc^{3+} is an important task to elaborate efficient extraction systems based on molecular recognition methodology. It is assumed that the experimental results can contribute to the successful and complex utilization of red mud industrial waste.

2. EXPERIMENTAL METHODS

MWCNTs microemulsification and nanometal oxide doping were used for studying the surface properties and environmental applications of these unique materials. Since the hydrophobic properties are the main features of effective hydrocarbon adsorbents, the hydrophobic properties of MWCNTs were enhanced by incorporating hydrocarbon chains onto the surface of MWCNTs. Activated carbon samples were used as benchmark adsorbents for performance comparison.

Metal-oxides (including vanadia, ceria) and their mixture were prepared and used for the surface modifications of MWCNTs and for depollution control as well (for the removal of methylene blue from water).

The macrocyclic molecules were applied for the liquid-liquid extraction of trivalent rare earth elements from aqueous solutions. The following macrocyclic compounds were used:

- 1,4,7,10-tetraoxacyclododecane (12-crown-4, 12-C-4, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$, 98%),
- 1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane (15-crown-5, 15-C-5, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$, 98%),
- 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10diazabicyclo[8.8.8]hexacosane (cryptand 2.2.2 or kryptofix 2.2.2, $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$, 98%),
- di-cyclohexano-18-crown-6 (DC18-crown-6, DC18-C-6, $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6$, 98%).

3. MATERIALS AND METHODS

3.1. Carbon nanotubes-based adsorbents

Commercial grade (raw) MWCNTs were purchased from Timesnano Ltd. (TNNF-6 type, China) made by chemical vapour deposition technique (CVD). The purchased MWCNTs (with >95% purity) had a length of 5-20 μm , an outer diameter of 10-20 nm.

3.1.1. Microemulsification preparation of MWCNTs

In this research saponified coconut oil (mostly lauric acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ with 5% myristic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$) was used as surfactant. Coconut oil was saponified to form $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOK}$. After saponification a microemulsion mixture of the surfactant (10 m/m%), deionized water (25 m/m%), the co-surfactant isoamyl-alcohol (40 m/m%) and the hydrocarbon phase (n-octane, 25 m/m%) was made. To prepare microemulsified adsorbents, 10 g of adsorbents and 20 mL of microemulsion were mixed and then dried at 65 $^\circ\text{C}$ for 48 h. Hereinafter the microemulsified multiwalled carbon nanotubes are referred to as “ $\mu\text{EMWCNTs}$ ”.

3.2. Preparation of nanometal oxide-doped MWCNTs composites

3.2.1. Preparation of vanadium pentoxides nanoparticles

Vanadium pentoxide (V_2O_5) was prepared by surfactant-mediated method using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) a cationic surfactant. At first 0.1 g of NH_4VO_3 and 0.1 g of CTAB were dissolved in a mixture of distilled water-ethanol (100 mL) in the ratio of 7:3. This was followed by adding HNO_3 slowly under continuous stirring until the pH became 2.5 in order to get clear solution and formation of H_3VO_4 . The mixture was stirred for 6 h. The precipitate was washed 10 times with distilled water and it was followed by washing with ethanol. Then it was dried at 90 $^\circ\text{C}$ in an oven for 60 min to obtain the vanadia nanoparticles, named “as prepared sample”, and then the sample was annealed at 500 $^\circ\text{C}$ (V_2O_5 is thermally stable until the measured temperature of 600 $^\circ\text{C}$).

3.2.2. Preparation of cerium dioxides nanoparticles

Cerium dioxide was prepared by hydrothermal method using an autoclave. The conventional hydrothermal method is successfully used for preparation of the nanosized material as well as for high-purity, homogeneous, and ultrafine powders. The resulting high crystallinity is the main advantage of this technique. Ceric sulfate tetrahydrate, urea and cetyltrimethylammonium bromide were used for the preparation. CTAB was applied as surfactant

for the prevention of nanoparticles coagulation. At first, 2.34 g of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1.39 g of urea and 2.1 g of CTAB were dissolved in 50 mL distilled water and then mixed for 30 min. The materials were put into the autoclave and were kept at 200 °C for 12 h. The cerium hydroxide obtained was washed with distilled water several times and was centrifuged. Following this, the sample was dried at 90 °C for 60 min, and annealed at 500 °C.

3.2.3. Preparation of mixed $\text{V}_2\text{O}_5:\text{CeO}_2$ nanocomposite

Combination the narrow band gap V_2O_5 semiconductor (2.2-2.8 eV) photoactive material with large band gap CeO_2 (3.23 eV) photoactive material makes the of application of the $\text{V}_2\text{O}_5:\text{CeO}_2$ composite suitable not only for removing of hazardous MB but also for the degradation its nontoxic by-products. The $\text{V}_2\text{O}_5:\text{CeO}_2$ composite was prepared by mixing V_2O_5 and CeO_2 in a molar ratio of 1:3. The oxides were mixed in a beaker with ethanol for 6 h on a magnetic stirrer, then the mixture was placed into a furnace and annealed for 2 h at 500 °C.

3.2.4. Functionalization of MWCNTs with metal oxide nanocomposites

Firstly, MWCNTs were treated using strong acids H_2SO_4 and HNO_3 with a ratio of 3:1. The process of modification was carried out using strong oxidizing agents to introduce chemically active oxidative defects sites to connect the carboxyl (-COOH), carbonyl (-CO) and hydroxyl (-OH) groups onto the MWCNTs surface. The oxygen containing groups can act as anchoring sites for the metal oxide phases during the functionalization of MWCNTs. MWCNTs and the concentrated acid mixture were added to a beaker and ultra-sonicated for 30 min. Following this, the mixture was transferred to a round bottom flask for reflux for 8 h at 180 °C before being diluted several times with distilled water, filtered by a membrane filter and washed until the pH became 7.

The addition of functionality to the surface of nanotubes was carried out with metal oxides applying the hydrothermal method. The prepared individual metal oxides (CeO_2 and V_2O_5) as well as their mixed nanocomposites were added to MWCNTs in 70 mL of ethanol in an amount of 5 m/m%. The solution was stirred at 40 °C for 4 h using a magnetic stirrer and ultrasonicated for 30 min before being heated under reflux for 4 h at 90 °C. The solution was transferred to an autoclave reactor and kept at 200 °C for 4 h. Finally, the samples were dried by evaporating the ethanol at 85 °C.

3.3. Analytical methods

The structural, chemical and surface properties of pristine MWCNTs and prepared adsorbent materials were studied using several characterization techniques such as X-ray

diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX), low-temperature nitrogen adsorption (BET) technique, atomic force microscopy (AFM), thermoanalytical (TG/DTG) measurements and Raman spectroscopy.

3.4. Adsorption tests

The adsorption batch tests over fresh MWCNTs, functionalized MWCNTs and nanometal oxide-modified MWCNTs adsorbent material were carried out with selected hydrocarbons and a dye to study the removal efficiencies from water.

The adsorption capacities were evaluated using two different methods such as gas chromatography (GC) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). The selection of the relevant analytical technique depends on the type of model hydrocarbons (n-undecane, kerosene, toluene) and methylene blue.

3.5. REEs extraction by macrocyclic compounds

Liquid-liquid extraction studies of REE ions were carried out with two types of macrocyclic compounds: crown ethers and cryptand. 1,2-dichloroethane organic solvent was used for macrocyclic compounds dissolution. The recovery of metal ions from the organic phase was made by back extraction with inorganic acid stripping solutions.

The complexation reaction between Sc^{3+} and/or La^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+} model solutions and macrocyclic compounds was confirmed by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES).

4. NEW SCIENTIFIC FINDINGS

The adsorption properties of surface-modified MWCNTs and nanometal-modified MWCNTs necessitate the understanding of (i) the surface chemical properties stemming from the functionalization of MWCNTs, and (ii) the impacts of this pretreatment on pollutants removal from water. The interpretation of processes occurring on the surface of newly synthesized adsorbents can contribute to the remediation of contaminated water bodies.

The red mud contains several valuable metals including iron oxide (33-40%), titania (4-6%), vanadia (0.2-0.4%), rare earth elements (REEs) (1500-2500 ppm), etc. Therefore, it can be considered as a potential secondary metals resource. The recovery of scandium was aimed at from the red mud since the scandium is a very important element for the electronic industry

to produce high-intensity lights source and to prepare high strength alloys for spacecraft industry. The liquid-liquid extraction of the scandium cation by macrocyclic compounds from model REEs solutions was studied. The result showed that cryptand as an organic extractant could be of potential value in the separation and purification of Sc^{3+} in rare earth elements processing industry. Moreover, the recycling of REEs is considered as part of the complex utilization of red mud, leading to a reduction in the storage volume of wet red mud and mitigation its hazardous impact to the environment. The main results are summarised in the thesis points below.

THESIS POINTS

4.1. Microemulsified carbon nanotubes ($\mu\text{EMWCNTs}$) for the removal of hydrocarbons (undecane, kerosene and toluene) from water:

4.1.1. I concluded that the functionalization of MWCNTs via non-covalent microemulsification has no effect on crystal structure. This fact is evidenced by the XRD. Raman spectroscopic studies confirmed the interaction between the carbon nanotubes and the functional groups of the fatty acid esters used for the modification. The thermogravimetric studies showed that during microemulsification treatment fatty acid esters (esterified mainly with lauric acid) were connected onto the surface of the MWCNTs. The BET study revealed that microemulsification resulted in a decrease in the specific surface area of MWCNTs by 37% due to the blocking of micropores. This result also proves the successful incorporation of functional groups into the MWCNTs pores. The disappearing of micropores does not have significant impact on the removal efficiency of hydrocarbon pollutants from water [P1-2].

4.1.2. I proved that the microemulsion technique as a type of non-covalent surface functionalization has a beneficial effect on MWCNTs' hydrophobic properties without the need for additional functionalization and substitution steps to attach hydrocarbon side chains. This statement was proved by batch adsorption tests, GC, UV-Vis results. The adsorption capacity of $\mu\text{EMWCNTs}$ was higher than that of MWCNTs for all model hydrocarbon-water solutions investigated (alkanes and aromatic hydrocarbons). Moreover, the adsorption capacity of $\mu\text{EMWCNTs}$ towards kerosene was two and three times higher than that obtained over commercial Chemiviron Carbon F300 and Norit GAC 1240 EN activated carbon-based adsorbents, respectively [P1].

4.1.3. I proposed that one of the most probable ways of sorption of non-polar, alkane molecules on raw MWCNTs is via $\text{CH}\cdots\pi$ interaction. The $\text{CH}\cdots\pi$ link is one of the weak non-covalent hydrogen bonds. In case of raw MWCNTs interaction occurs between the H atoms of the saturated hydrocarbons (undecane, kerosene) and the carbon atoms of MWCNTs (Fig. 1.) [P1-2].

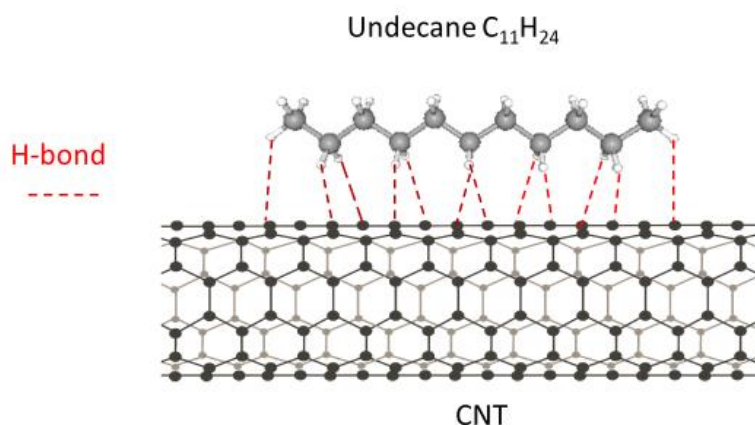


Fig. 1. Adsorption of undecane over MWCNTs.

4.1.4. I concluded that the adsorption affinity of toluene over $\mu\text{EMWCNTs}$ increases by the involvement of the $-\text{C}=\text{O}$ groups and by aromatic π - π bonds. The sorption of the toluene on the surface of the $\mu\text{EMWCNTs}$ can be given, as depicted in Fig. 2. It is in harmony with the adsorption mechanisms of organic pollutants over CNTs reported earlier [P1].

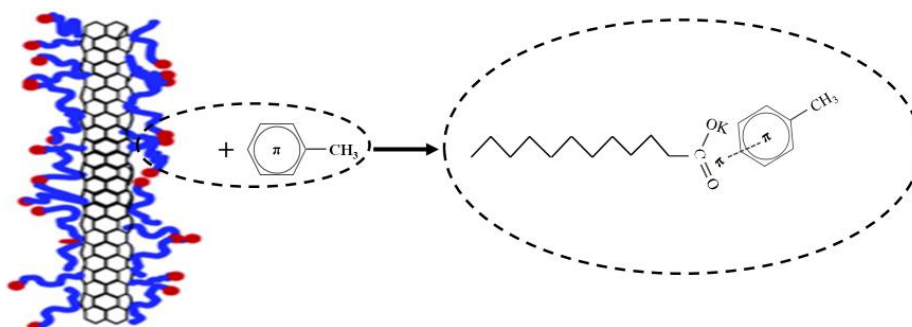


Fig. 2. The mechanism of the surface functionalization and sorption of toluene over $\mu\text{EMWCNTs}$.

4.1.5. I observed that the experimental data of toluene adsorption over μ EMWCNTs fitted well to the second-order kinetic model ($R^2 \geq 0.99$). Moreover, the calculated activation energy of the adsorption is 43.73 kJ/mol, which supports the assumption that the sorption process is chemisorption [P1].

4.2. Nanometal oxide-doped MWCNTs composites for the removal methylene blue dye from water:

4.2.1. I confirmed the successful doping of metal-oxide nanocomposites over MWCNTs surfaces while preserving the crystalline phase and morphology of the graphene layers (confirmed by TGA, BET, XRD, SEM-EDX, and TEM). The deposition of V_2O_5 , CeO_2 and $V_2O_5:CeO_2$ mixture over the oxidized MWCNTs caused the blockage of some micropores. Meanwhile, the surface area available for adsorption treatment remained relatively high (115–135 m^2/g) [P3].

4.2.2. I observed that the adsorption capacity (q_t) and removal efficiency (RE) of MWCNTs with regard to the removal of methylene blue from water increased after adding $V_2O_5:CeO_2$ over MWCNTs (q_t increased from 2.4 to 56.7 mg/g and RE increased from 2.7 to 63.8%) [P3].

4.2.3. For raw MWCNTs, I concluded that a π - π -type interaction can form between the π bonds in methylene blue and the π bonds of the multiwalled carbon nanotubes. When the MWCNTs are oxidized with acids covalent sidewall functionalization of the nanotubes with $-OH$, $-COOH$, $-C=O$ groups occurs. Stronger electrostatic interactions can form between the carboxyl group and the cationic methylene blue. A bond could also be formed between the electron pair of the nitrogen atom and the hydrogen atom at the end of the tubes or at defect sites. Therefore, in the case of oxidized MWCNTs adsorption can follow a mixed mechanism (π - π and electrostatic interactions) [P3].

4.2.4. The nanotube surface exhibits polar groups (like hydroxyl or carboxyl ones) after acidic treatment, which are able to interact with the nanometal oxides during the deposition of metal-oxides over MWCNTs surface. The presence of semiconductor metal-oxides nanocomposites (CeO_2 , V_2O_5) on the surface of MWCNTs induces the electron transfer from nanoparticles into nanotube (electron injection). This leads to enhanced MB adsorption through π - π interactions between the MB molecules and the aromatic rings of the tubular graphene layer [P3-4].

4.3. Scandium recovery based on molecular recognition methodology:

- 4.3.1.** I proposed the macrocyclic compounds (crown ethers, cryptand) for the encapsulation of REE ions in cage-like structures. It has been shown that the incorporation of Sc^{3+} into an 0.008 mol/L C2.2.2. cryptand extractant solution was feasible from model acid solution containing 25 mg/L Sc, Y, La, Ce of each. The binding affinity/selectivity can be manipulated by changing the pH. Application of cryptand extractant showed a selective separation towards Sc^{3+} ions having high extraction value of 97% at pH 2, as compared to Y = 18%, La = 10% and Ce = 9%. The results support the observation that the high extraction ability of C2.2.2 for Sc^{3+} from REEs solutions can be due to its molecular recognition ability. On the other hand, the molecules of cryptand are three-dimensional structures and are able to encapsulate the guest ions and form stable complexes. This could be of potential value in the separation and purification of Sc in REEs processing [P5-6].
- 4.3.2.** The knowledge gained in the field of REE extraction with macrocyclic compounds has been implemented to develop new types of solid phases for solid-liquid extraction techniques. Novel hybrid nanoparticles, SiO_2 nanoparticles modified with 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) as chemical linker and cryptand 2.2.2 as supramolecular ligand is suitable for scandium adsorption from model solution of 15-75 mg of Sc/L. Moreover, the stripping/back extraction with 0.1 mol/L of HCl recovered Sc from solid phase with efficiency ranged from 93.1 to 97.8% [P7].
- 4.3.3.** I proposed reliable and efficient analytical techniques for the recovery of Sc from the acidic leachates of Hungarian red mud including: iron removal with diethyl-ether; main elements separation from REEs via cation exchange; Sc, Ce, La oxalates precipitation and purification applying solvent extraction (using organo-phosphorous or macrocyclic compounds) or solid phase extraction (with organo-phosphorous compound-modified solid support) [P8-10]. By these techniques at about 35-40 % of Sc can be recovered by processing of red mud in the laboratory-scale system. Flowchart for the recovery of scandium, iron and other metals from red mud is shown in Fig. 3 [R11].

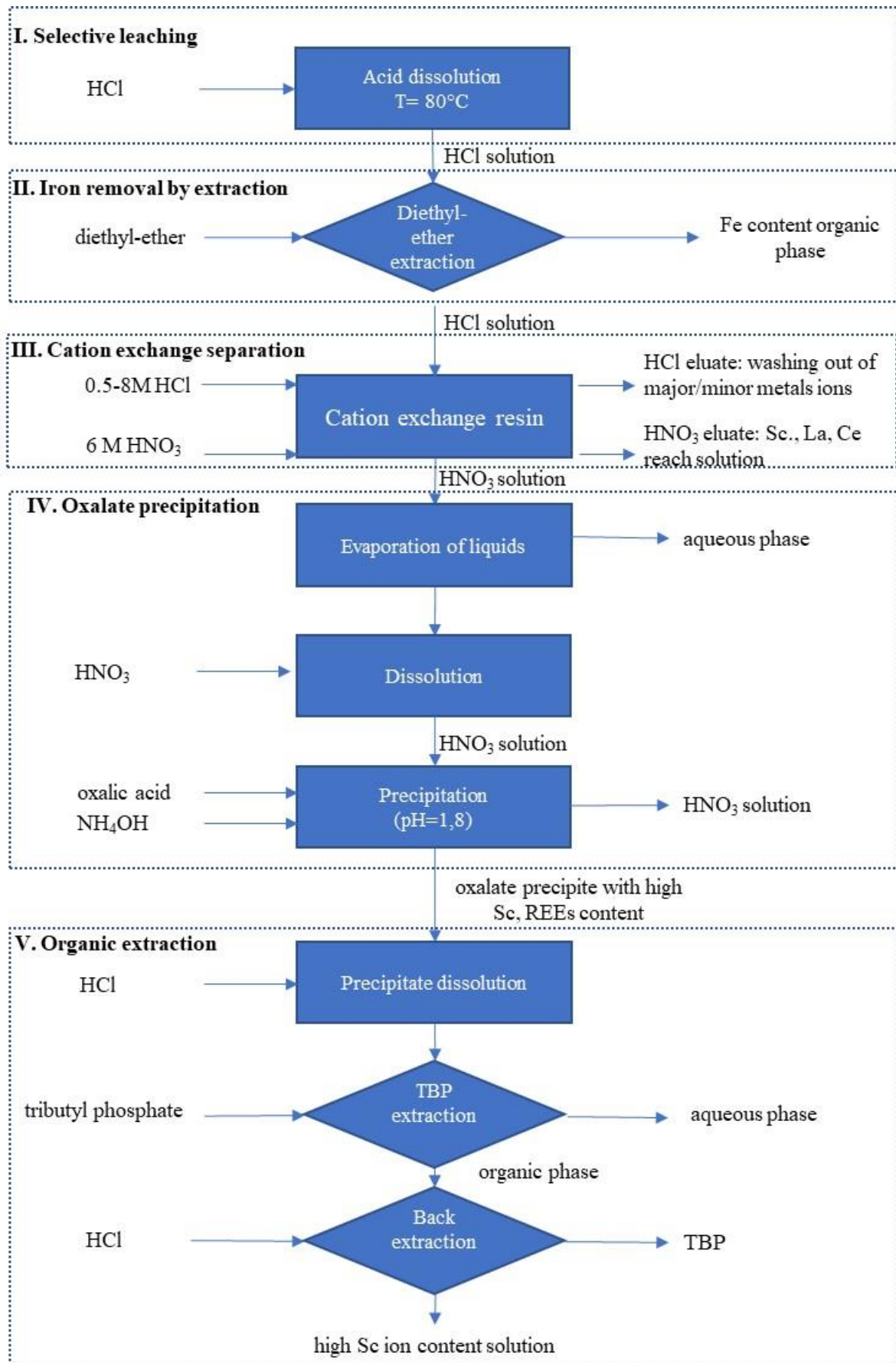


Fig. 3. Flowchart for the recovery of scandium from red mud.

Papers in international journals forming the bases of the theses [P] and project report [R]:

- P1. Al-Jammal, N., Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Zsirka, B., Cretescu, I., Vágvolgyi, V., Sebestyén, V., Le Phuoc, C., Rasheed, R.T., Domokos, E., 2020. Functionalized carbon nanotubes for hydrocarbon removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, 103570. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103570>
- P2. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Hafad, S.A., Rasheed, R.T., Al-Jammal, N., Mallah, M.A., Salman, A.D., Le, P.C., Domokos, E., Aldulaimi, M., 2022. Functionalized multi-walled carbon nanotubes for oil spill cleanup from water. *Clean Techn Environ Policy* 24, 519–541. <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02104-0>
- P3. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Le, P.C., Le H.S., Adelikhah M., Rasheed, R.T., Salman, A.D., Domokos, E., Kułacz, K., Nguyen, X.C., 2022. Nanocomposites over modified multiwalled carbon nanotubes for the removal of cationic dye from water, *Total Environment Research Themes*, 3–4, 2022, 100005, doi:10.1016/j.totert.2022.100005
- P4. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Rasheed, R.T., Salman, A.D., Adelikhah, M., Cuong, L.P., Cretescu, I., 2021. V₂O₅ nanoparticles for dyes removal from water. *Chem J Mold* 16, 102–111. <https://doi.org/10.19261/cjm.2021.911>
- P5. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Jalhoom, M.G., Le, P.-C., Abdullah, T.A., Cretescu, I., Domokos, E., Nguyen, V.-H., 2022. Potential Application of Macrocyclic Compounds for Selective Recovery of Rare Earth Scandium Elements from Aqueous Media. *J. Sustain. Metall.* 8, 135–147. <https://doi.org/10.1007/s40831-021-00484-7>
- P6. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Jalhoom, M.G., Ibrahim, R.I., Domokos, E., Al-Mayyahi, M.A., Abdullah, T.A., Szabolcs, B., Al-Nuzal, S.M.D., 2022. Studying the extraction of scandium(III) by macrocyclic compounds from aqueous solution using optimization technique. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19, 11069–11086. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-03917-2>
- P7. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Jalhoom, M.G., Le Phuoc, C., Mohsen, S., Adnan Abdullah, T., Zsirka, B., Cretescu, I., Domokos, E., Stan, C.D., 2020. Novel hybrid nanoparticles: Synthesis, functionalization, characterization, and their application in the uptake of scandium (III) Ions from aqueous media. *Materials* 13, 5727. <https://doi.org/10.3390/ma13245727>
- P8. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Rédey, Á., Le, P.-C., Nguyen, X.C., Domokos, E., Abdullah, T.A., Vagvolgyi, V., Chang, S.W., Nguyen, D.D., 2021. Enhancing the recovery of rare earth elements from red mud. *Chemical Engineering & Technology* 44, 1768–1774. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100223>
- P9. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Jalhoom, M.G., Abdullah, T.A., Le, P.-C., Viktor, S., Domokos, E., Nguyen, X.C., La, D.D., Nadda, A.K., Nguyen, D.D., 2022. A selective hydrometallurgical method for scandium recovery from a real red mud leachate: A comparative study. *Environmental Pollution* 308, 119596. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119596>
- P10. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Mohsen, S., Abdullah, T.A., Le, P.-C., Sebestyén, V., Sluser, B., Cretescu, I., 2022. Scandium Recovery Methods from Mining, Metallurgical Extractive Industries, and Industrial Wastes. *Materials (Basel)* 15, 2376. <https://doi.org/10.3390/ma15072376>
- P11. **Juzsakova, T.**, Varga, B., Pap, T., 2023. Ritkaföldfémek kinyerése és másodlagos nyersanyagok előállítása a vörösiszap komplex hasznosítása keretében/ Utilization of the red mud to recover rare earth element, Final project report, GINOP-2.2.1-15-2017-00106. Pannon Egyetem, Veszprém

International articles and conference proceedings related to the topic:

1. Al-Jammal, N., **Juzsakova, T.**, 2017. Review on the effectiveness of adsorbent materials in oil spills clean up, in 7th Int. Conf. International Council of Environmental Engineering Education (ICEEE), Budapest, 131–138. ISBN: 97896344906301
2. **Juzsakova, T.**, Al-Jammal, N., Cretescu, I., Sebestyén, V., Le Phuoc, C., Domokos, E., Rédey, Á., Stan, C.D., 2018. Case studies for clean technology development in the chemical industry using zeolite based catalysts. *Minerals* 8, 462. <https://doi.org/10.3390/min8100462>
3. Al-Jammal, N., **Juzsakova, T.**, Halmágyi, T., Sebestyén, V., Zsirka, B., Domokos, E., Cretescu, I., Rédey, Á., 2019. Study on dealuminated zeolitic tuff for hydrocarbon removal from water, *Environ. Eng. Manag. J.*, 188, 1809 <https://doi.org/10.30638/eemj.2019.172>
4. Al-Jammal, N., **Juzsakova, T.**, Zsirka, B., Sebestyén, V., Németh, J., Cretescu, I., Halmágyi, T., Domokos, E., Rédey, Á., 2019. Modified Jordanian zeolitic tuff in hydrocarbon removal from surface water. *Journal of Environmental Management* 239, 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.079>
5. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Ákos, R., Ibrahim, R.I., Al-Mayyahi, M.A., Mohsen, S., Abdullah, T.A., Domokos, E., 2021. Synthesis and surface modification of magnetic Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles and its application in uptake of scandium (III) ions from aqueous media. *Environ Sci Pollut Res* 28, 28428–28443. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12170-4>
6. Thuy, L.T.X., Suong, L.T., Cuong, L.P., **Juzsakova, T.**, 2020. Application of activated carbon and PGO₂Ca to remove methylene blue from aqueous solution, In: *Sustainable Development of Water and Environment, ICSDWE 2020. Environmental Science and Engineering*, Jeon, H.-Y. (Ed.), Springer, pp. 11. https://doi.org/10.1007/978-3-030-45263-6_14
7. Abdullah, T.A., Nguyen, B.S., **Juzsakova, T.**, Rasheed, R.T., Hafad, S., Mansoor, H., Al-Jammal, N., Salman, A.D., Awad, H.A., Domokos, E., Le, P.C., Nguyen, V.H., 2021. Promotional effect of metal oxides (MxOy = TiO₂, V₂O₅) on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) for kerosene removal from contaminated water, *Materials Letters* 292, 129612 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129612>
8. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Rasheed, R.T., Salman, A.D., Sebestyén, V., Domokos, E., Sluser, B., Cretescu, I., 2021. Polystyrene-Fe₃O₄-MWCNTs nanocomposites for toluene removal from water. *Materials* 14, 5503. <https://doi.org/10.3390/ma14195503>
9. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Mansoor, H., Salman, A.D., Rasheed, R.T., Hafad, S.A., Mallah, M.A., Domokos, E., Cuong, N.X., Nadda, A.K., Chang, S.W., Le, P.C., Nguyen, D.D., 2022. Polyethylene over magnetite-multiwalled carbon nanotubes for kerosene removal from water. *Chemosphere* 287, 132310. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132310>
10. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Rasheed, R.T., Mallah, M.A., Salman, A.D., Le, P.C., Jakab, M., Zsirka, B., Kułacz, K., Sebestyén, V., 2022. V₂O₅, CeO₂ and their MWCNTs nanocomposites modified for the removal of kerosene from water, *Nanomaterials* 12(2) 189, <https://doi.org/10.3390/nano12020189>
11. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Le, P.-C., Kułacz, K., Salman, A.D., Rasheed, R.T., Mallah, M.A., Varga, B., Mansoor, H., Mako, E., Zsirka, B., Nadda, A.K., Nguyen, X.C., Nguyen, D.D., 2022. Poly-NIPAM/Fe₃O₄/multiwalled carbon nanotube nanocomposites for kerosene removal from water. *Environmental Pollution* 306, 119372. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119372>

12. **Juzsakova, T.**, Salman, A.D., Abdullah, T.A., Rasheed, R.T., Zsirka, B., Al-Shaikhly, R.R., Sluser, B., Cretescu, I., 2023. Removal of methylene blue from aqueous solution by mixture of reused silica gel desiccant and natural sand or eggshell waste. *Materials* 16, 1618. <https://doi.org/10.3390/ma16041618>

International conference lectures related to the theses:

1. **Juzsakova, T.**, Sebestyén, V., Al-Jammal, N., Németh, J., Domokos, E., Rédey, Á.: Follow up of the removal efficiency of oil contaminations in surface waters by environmental assessment, 7th International Council of Environmental Engineering Education International Conference, Óbuda University, Budapest, November 17-18, 2016.
2. **Juzsakova, T.**, Al-Jammal, N., Németh, J., Sebestyén, V., Fráter, T., Rédey, Á.: Environmentally Friendly Chemical Technology Developments/Környezetbarát kémiai technológia fejlesztések, XIII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, Kolozsvár, Románia, 2017. április 5-8.
3. **Juzsakova, T.**, Cretescu, I., Al-Jammal, N., Domokos, E., Nemeth, J., Sebestyen, V., Rédey, Á.: Clean technology development in the chemical industry, 9th International Conference on Environmental Engineering and Management, Bologna, Italy, September 6-9, 2017.
4. **Juzsakova, T.**, Al-Jammal, N., Ifju, Zs., Domokos, E., Nemeth, J., Rédey, Á.: Development of microemulsified multiwall carbon nanotubes as adsorbents for oil spills clean up, 9th International Conference on Environmental Engineering and Management, Bologna, Italy, September 6-9, 2017.
5. **Juzsakova, T.**, Ifju, Zs., Al-Jammal, N., Cretescu, I., Sebestyen, V., Domokos, E., Rédey, Á.: Carbon nanotubes for environmental mitigations, International Joint Conference on Environment and Light Industry, Budapest, November 24-25, 2017.
6. **Juzsakova, T.**, Sebestyen, V., Nemeth, J., Cretescu, I., Rédey, Á., Domokos, E.: Technological optimization in the inorganic chemical industry, International Joint Conference on Environment and Light Industry, Budapest, November 24-25, 2017.
7. **Juzsakova, T.**, Domokos, E., Sebestyén, V., Rédey, Á.: Multiwalled carbon nanotubes for depollution of water, Environmental legislation, Safety Engineering and Disaster Management, ELSEDIMA Conference, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania, May 17-19, 2018.
8. **Juzsakova, T.**, Al-Jammal, N., Cretescu, I., Sebestyén, V., Németh, J., Domokos, E., Rédey, Á.: Microemulsified carbon nanotubes for clean-up operations, 4th International Conference on Chemical Engineering, Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development, Iasi, Romania, October 31-November 2, 2018.
9. **Juzsakova, T.**, Bakonyi, Z., Domokos, E., Rédey, Á.: New developments in red mud reprocessing and utilization, 4th International Conference on Chemical Engineering, Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development, Iasi, Romania, October 31-November 2, 2018.
10. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Bakonyi, Z., Domokos, E.: New strategy for the recovery of rare earth elements (REEs) from Hungarian red mud, Conference on Global and Regional Environmental Protection, GLOREP 2018, Timisiora, Romania, November 15-17, 2018.
11. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Bakonyi, Z., Pap, T., Domokos, E.: Experimental investigation to recovery of rare earth elements (REEs) from Hungarian red mud using optimization technique, 9th International Conference on Climatic Changes and Environmental(Bio) Engineering, Óbuda University, Budapest, November 22-24, 2018.
12. **Juzsakova, T.**, Al-Jammal, N., Abdullah, T.A., Cretescu, I., Viktor, S., Le Phuoc, C., Domokos, E.: Modified carbon nanotubes for water cleaning, 11th International Conference Air and Water-Components of the Environment, Cluj-Napoca, Romania, March 22-24, 2019.
13. Salman, A.D., **Juzsakova T.**, Barbooti M.M.: Technological development for recovery of rare earth elements from red mud, Conference on postgraduate research in chemical engineering, CEPC3-2019, University of Technology, Baghdad, Iraq, May 5-7, 2019.

14. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Salman, A.D.: Hydrocarbons removal from water using MWCNTs as promising adsorbent material. 7th International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics CEMEPE and SECOTOX, Mykonos Island, Greece, May 19-24, 2019.
15. Salman, A.D., **Juzsakova T.**, Abdullah, T.A.: Process development for recovery of rare earth elements from red mud. 7th International CEMEPE and SECOTOX, Mykonos Island, Greece, May 19-24, 2019.
16. Abdullah, T.A., **Juzsakova T.**, Rashed, T.R., Salman, A.D., Al-Asadi, M., Rizk, R.: Metal nanoparticles modified carbon nanotubes as adsorbent materials to remove hydrocarbons from water. Keynote, 13th International Conference on Chemical, Agricultural, Environmental and Biological Sciences (BCAEBS-19) Budapest, July 22-24, 2019.
17. Rédey, Á., **Juzsakova T.**: Functionalized carbon nanotubes for hydrocarbon removal from water, 100 years from the founding of the School of Chemistry Taught in a Romanian in Cluj, „Chemia Napocensis-100”, Cluj-Napoca, October 9-12, 2019.
18. Abdullah T.A., **Juzsakova T.**, Rasheed T.R., Le Phuoc, C., AL-Lami M., Domokos, E.: Removal of paraffin hydrocarbons from wastewater for petroleum industries using metal oxides nanoparticles modified MWCNTs, 25th International Conference on Chemistry, Cluj-Napoca, October 24–26, 2019.
19. Abdullah, T.A., **Juzsakova, T.**, Rashed T. Rasheed, R.T., Salman, A.D., Al-Lami, M., Adelikhah, M., Domokos, E.: Removal of methylene blue from water using V₂O₅ and MnO₂ nanoparticles modified MWCNTs. 14th International Conference on Waste Management, Ecology and Biological Sciences, Budapest, Hungary, November 8-9, 2019.
20. Salman, A.D., **Juzsakova, T.**, Domokos, E., Abdullah, T.A.: Recovery of rare earths from red mud by high-pressure acid leaching, Oral, International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies IJCELIT 7, Óbuda University, Budapest, Hungary, November 21–22, 2019.
21. **Juzsakova, T.**, Salman, A.D., Varga, B., Kulcsár, G., Lauer, J., Pap, T.: Rare earth metals separation from bauxite waste by ion exchange and solvent extraction techniques, *Keynote*, 13th ICEEE-2022, International Annual Conference on “Global Environmental Development & Sustainability: Research, Engineering & Management”, Budapest, November 17-18, 2022.
22. **Juzsakova, T.**: Modification and characterization of advanced materials for environmental applications, Szeminárium, Department of Chemical Technology and Ecology, Shakarim University, Semey, Kazahsztán, October 31, 2023.

Hungarian conference presentations related to the theses:

1. Pozsgai, Cs., Tiber, B., Varga, B., Kulcsár, G., Pap, T., **Juzsakova, T.**: Ritkaföldfémek kinyerése vörösiszaból extrakciós eljárással / Recovery of rare earth elements from red mud by extraction techniques, Műszaki Kémiai Napok 2023 Konferencia Engineering Chemistry Conference, Veszprém, 2023. április 18-20.
2. Tiber, B., Pozsgai, Cs., Varga B., Kulcsár G., Pap T., **Juzsakova T.**: Ritkaföldfémek kinyerése vörösiszaból ioncsere eljárással / Recovery of rare earth elements from red mud by ion exchange techniques, Műszaki Kémiai Napok 2023 Konferencia Engineering Chemistry Conference, Veszprém, 2023. április 18-20.
3. **Juzsakova, T.**, Varga, B., Kulcsár, G., Pap, T.: Fémionok kinyerése vörösiszaból ioncsérés elválasztással, XV. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia és 63. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Balatonszárszó, 2024. március 6-8.