

**Bírálat Juzsakova Tatjana „Új típusú anyagok felület-módosítása és jellemzése
környezetvédelmi alkalmazások céljából” című MTA Doktori értekezéséről**

Az értekezésben megjelölt célkitűzés az ipari tevékenység által okozott bizonyos környezetvédelmi problémák megoldása, illetve az ezzel kapcsolatos és szélesebb körben alkalmazható új módszerek és eljárások fejlesztése. A pályázó egyik közvetlenebb célja a felszíni vizekbe kerülő szennyvizek tisztítására alkalmas módszerek fejlesztése, olyan többfalú szén nanocső (MWCNT) alapú adszorbensek kidolgozása, amelyek alkalmasak szerves anyagok (alifás szénhidrogének, aromás vegyületek, színezékek) eltávolítására. Az értekezés áttekinti az adszorbensek előállítását kereskedelmi MWCNT-ből, ami a felület kémiai módosításával (savas oxidáció), mikroemulzó képzésével, vagy ismert eljárásokkal készített V_2O_5 és CeO_2 nanorészecskék és a MWCNT „házasításával” létrehozott nanokompozitok szintézisét jelenti. Ezt követi az alapkutatási igényességű, a legmodernebb fizikai és kémiai módszereket sem nélkülöző fizikai-kémiai jellemzésük ismertetése, ami tartalmazza a modell-szennyezők elválasztási kísérleteit is. A másik, jól elkülönülő cél eljárás kidolgozása szkandium kinyerésére vörösiszapból. A magyar alumínium-ipar ezen hátrahagyott, nagy mennyiségű, nem kevés gondot okozó mellékterméke nagyon sok értékes anyagot tartalmaz, gazdaságos hasznosítására (a szerző szakértő megállapítását elfogadva) csak komplex feldolgozás esetén van esély. A szkandium elválasztása a vörösiszap nagyszámú egyéb fémes alkotórészeitől, illetve a kémiaiilag nagyon hasonló lantanidáktól komoly kihívást jelent, ezt a feladatot a szerző koronaéterek ill. kriptándok alkalmazásával vizsgálja modell rendszereken. Javaslatot tesz a vörösiszap komplex feldolgozására is.

Az angol nyelvű értekezés mintegy 10 publikáció és egy kutatási zárójelentés anyagára épül, viszonylag rövid, érdemi szakmai része 71 oldalas. A két részterület közül a szennyvizek kezelését tárgyaló rész a részletesebb, míg a Sc-kinyerés ismertetése sokkal rövidebb. Ezt talán az indokolja, hogy a közlemények közül csak 4 tartozik az első, míg 6 + 1 (köztük egy összefoglaló is) a második témakörhöz. A dolgozat bevezetése (13 oldal) jó áttekintést ad a téma kétségtelen aktualitásáról és fontosságáról. A kísérleti rész (10 oldal), az eredmények (46 oldal) két alfejezete 35 oldalban a szennyvízkezelés témakörét, 9-10-ben pedig a Sc-kinyerést tárgyalja. Az új tudományos eredmények 5 oldalnyi része (néhol talán szükségtelen részletekbe menően) összegezi a legértékesebb eredményeket. A kiegészítő részek (irodalmak, publikációk, csatolt táblázatok) mintegy 25 oldalt tesznek ki. Összességében a tanulmány megfelel az MTA elvárásainak.

Néhány megjegyzésem:

1. A dolgozatban többféle koncentráció egységet használ (ppm, mg/L, m/m %, mol/L). Különösen az extrakciós részben ez zavaró, célszerűbb lenne a mol/dm³ használata, ami áttekinthetővé teszi a reagáló partnerek anyagmennyiség arányait.
2. Az eredmények esetenként túl sok értékes jeggyel vannak megadva. Pl. a Table 9 a RE (%) adatokat a V:Ce/MWCNTs esetben 4 értékes jeggyel mutatja, amit a mérési pontosság aligha indokol.
3. A kriptand ligandumnak a Sc-elválasztás során tapasztalt a jó szelektivitását a szerző (a irodalmi divatot követve) molekuláris felismerésnek nevezi. Szerintem ez olyan megszemélyesítő elnevezés, ami a hagyományos természettudományos felfogással nincs összhangban. Jobb lenne szerintem a szelektív extrakciónál maradni.

Kérdéseim:

1. A bevezetésben (7. oldal) a V₂O₅/CeO₂ nanokompozitot foto-katalizátorként említi. A saját munkához ilyen céllal választotta ezeket a fénoxidokat? Mit jelent a 64 % fotokatalitikus aktivitás a V₂O₅ esetében?
2. A 9. oldalon 100-390 ppm Sc tartalomról ír a vörösiszapban Narayanan-t idézve. Van megbízható felmérés a hazai vörösiszapok Sc és egyéb lantanida tartalmára?
3. A 16. oldalon írja le a V₂O₅ nanorészecskék előállítását. Nem világos, hogy a pH = 2.5-re állított rendszer homogén oldat (clear?), vagy csak ideiglenesen az, és 6 órás keverés után ill. közben válik ki a termék. A tízszeres mosást szűrés előzi meg?
4. A 17. oldalon a MWCNT funkcionálásáról ír, amit kénsav-salétromsav eleggyel végez. A 3:1 arány nincs nagyon messze a klasszikus nitráló savkeveréktől. Nem következhet be az aromás jellegű nanocső nitrálása is? Egyáltalán, milyen kísérleti módszerrel azonosíthatók a leírt karboxilát, karbonil és hidroxil csoportok? Az utóbbi nem inkább fenolos OH? Ismertek ezen csoportok pK értékei?
5. A Fig. 4.c a metilén kék (MB) fotometriás kalibrációs egyenese a 22. oldalon. Az egyenes egyenlete hiányos az ábrán. Mennyi a MB pK-ja? Van puffer kapacitása pH = 7 körül?
6. Table 4. a 34. oldalon az Abs. Λ : 240-278 (nm) oszlopban szereplő (nagy) számok abszorbancia értékek?
7. A 36. oldalon a (4) egyenlet jobb oldalán hibásan szerepel a log, lnq_e kellene legyen, nemde?

8. A Fig. 21 ábrán a 41 oldalon a sodium és a K^+ nincs összhangban, nemde?
9. A toluol szorpcióját a Fig 22 és 23 mutatja a 42. oldalon. A π - π kölcsönhatás (stacking?) az aromás gyűrűk között ismerős számomra is, nem úgy mint a karboxylát-toluol kötés. Kérem részletezze ennek lényegét! Milyen módszerrel vizsgálható ez a gyenge másodlagos kötés? Hasonló magyarázatot kérek a paraffin-MWCNT kötésről is!
10. A 49. oldalon a Table S1 Table S3-ként lenne helyes, a Fig 9 pedig Fig 29-ként, nemde?
11. A Fig 32 és a Fig 33 lényegében ugyanazokat az információkat tartalmazza. A Fig 33. állandó pH=7 értéket ad meg. Nem lehetséges, hogy a pH a megkötődés közben a módosított (oxidált, vagy fémoxiddal doppolt) adszorbensek esetében változik, savanyodik?
12. A vizsgált adszorbensek meglepően nagy kapacitással kötik meg a szennyvíz káros anyagait. Mit lehet, kell ezekkel tenni a kezelést követően? Milyen költséget jelent esetleges ipari méretű alkalmazásuk?
13. A Sc(III) elválasztását a szerző a La(III)- és a Ce(III)-tól vizsgálja, azt biztató mértékben meg is oldja. Valójában azonban a teljes Ln-sor jelen lehet a valós rendszerekben, és az elválasztás éppen a nehéz elemek esetében nehezebb, lévén ezek kisebb méretűek, pl. az Yb(III) és Lu(III) ionsugara közel áll a Sc(III)-hoz. Van ezirányú tapasztalata?
14. A 60. oldalon a második bekezdésben a cryptand 2.2.2. -re vonatkozó megállapítás, miszerint 0.004 mol/L felett az extrakció kvantitatív, csak 0.008 mol/L felett igaz. Az oldal alján a DC18-C-5 rövidítés hibás, DC18-C-6 a helyes. Néhány sorral lejjebb a „rate of complexation was lower” helytelen megállapítás, nem kinetikai vizsgálatról, hanem egyensúlyi mérésről lehet szó.
15. A Sc(III) koncentrációját spektrofotometriásan mérték. Milyen ligandum/színképző tette ezt lehetővé?
16. A 37. ábra a Sc-extrakció pH-függését mutatja. A kriptánd két N-atomja erősen bázikus, ezesetben a pH növelése, a H^+ -kompetíció csökkenése érthetően kedvez az extrakciónak. (Ismertek ezek a protonálódási állandók vizes közegre, vagy oldószer elegyekre?) A 39. ábra ezt megfelelően szemlélteti, együtt a „stripping” lépéssel. A koronaéterek esetében nincs ilyen folyamat, mi lehet így az oka a pH-növelés kedvező hatásának? A szerző csak említi a Sc(III) hidrolízisét, de a hidroxid-kompetíciót nem veszi figyelembe. Jogos ez? (Csak zárójelben jegyzem meg, hogy a Sc-45 NMR meglepően jó érzékenységgel bír, még mM-os koncentráció tartományban is jó mérhető a Sc^{3+} aqua jel, vélhetően a Sc-koronaéter komplex is detektálható.)

17. A 3.3.6. fejezet meglehetősen szűkszavúan tárgyalja a vörösiszap feldolgozás szükséges lépéseit, noha hivatkozza a megjelent saját munkákat. Kérem ennek pótlását a védési előadásban, különös tekintettel a szilárd fázisú extrakcióra!

A téziseket, az új tudományos eredményeket elfogadom a szerző saját, új és fontos eredményeinek, fenntartásaim csak a 4.1.3., a 4.1.4. és 4.2.3. alpontokkal kapcsolatban vannak. Ezek a szorbens-szorbát kölcsönhatás „mechanizmusát” tárgyalják, a gyenge kölcsönhatások erősen kvalitatív leírását adják. Ezekre vonatkozó hiányérzetemet a 9. kérdésemben fogalmaztam meg.

A fenti megjegyzések, kérdések jelentős része alig több mint kíváncsi érdeklődés. A komolyabbnak tűnő felvetések sem kérdőjelezik meg a munka egészének fontosságát, a célkitűzések realitását és az eredmények értékes voltát. Érdeklődéssel várom a vitát, a válaszokat. Sikeres védést követően jó szívvel javaslom az MTA doktora cím odaítélését.

Debrecen-Pallag, 2025. április 27.



Dr. Tóth Imre

az MTA doktora