



UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS  
**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**

**Kalmár József**

**„Nagy porozitású szilárd gélek (aerogélek) szerkezete, fizikai-kémiai tulajdonságai és alkalmazásai”**

c. MTA doktori értekezésének bírálata

A disszertáció a modern anyagtudomány egyik kiemelt területével, a szilárd aerogélek kutatásával foglalkozik. Kalmár József az elmúlt ~10 évben végzett kutatásait foglalja össze, amelyek elsősorban a következőkre fókuszálnak: (i) Különböző hibrid és biopolimer aerogélek hidratációjának és nedvesedésének molekuláris szintű mechanizmusai, (ii) olyan hordozórendszerek fejlesztése, amelyek orális, lokális vagy pulmonális úton képesek szabályozott vagy ingerekre reagáló gyógyszerhatóanyag-leadást biztosítani, illetve (iii) modellfestékek és fehérjék adszorpciójának modellezése, valamint aerogél vázon rögzített makrociklusos réz(II)-komplexek előállításának fokozott redoxi és szuperoxid-dizmutáz (SOD) katalitikus aktivitással.

Az értekezés alapját 17 megjelent eredeti közlemény képezi és 1 további összefoglaló közlemény és 5 további eredeti közlemény is feldolgozásra került. A dolgozat angol nyelven íródott, és formai szempontból megfelel a doktori művel kapcsolatos elvárásoknak; felépítése logikus (követi a hagyományos elveket, úgymint bevezetés, célok definiálása, irodalmi áttekintés, kísérleti módszerek, eredmények és értékelésük, összefoglalás és kitekintés), nyelvezete érthető. Csak néhány elütést/hibát találtam, de ezek nem befolyásolják a dolgozat olvashatóságát, követhetőségét (pl. EDC és PGSTE kétszer lett definiálva különbözőképpen, kétszer van V-1.4.3. fejezet stb.).

A Jelölt a disszertációban bemutatott eredményeit logikusan felépített fejezetekbe rendezve, világosan és következetesen tárgyalja. A dolgozat 398 tudományos hivatkozást tartalmaz, az eredményeket pedig összesen 67 ábra, valamint 17 séma és 20 táblázat segítségével mutatja be a Szerző.

Véleményem szerint a dolgozat legfontosabb és legértékesebb megállapításai az alábbiak: A kutatás úttörő módon vizsgálta, hogy a különböző hibrid (szilika-zselatin, szilika-kazein, boroszilikát-PVA) és biopolimer (kalcium-alginát, kevlár-szerű poliamid) aerogélek hogyan reagálnak a nedvességre és a vízgőzre. Sikertelenség volt feltérképezni a vízgőz-adszorpció molekuláris

**KÓNYA Zoltán, D.Sc.**  
**Szegedi Tudományegyetem**

6720 Szeged, Dugonics tér 13. Tel: 06-62-544-000  
WEB: [www.szte.hu](http://www.szte.hu) / E-mail: [konya@chem.u-szeged.hu](mailto:konya@chem.u-szeged.hu)



szintű lépéseit. Kimutatták, hogyan változik meg a gélek nanopórusos szerkezete a hidratáció során, és hogyan befolyásolja a mátrix összetétele a duzzadást vagy a szerkezet összeomlását. Az aerogélek rendkívül nagy fajlagos felületük és nyitott pórusszerkezetük miatt kiválóan alkalmasak gyógyszerhatóanyagok hordozására. A Szerző bemutatja olyan hordozórendszerek fejlesztését, amelyek képesek a nehezen oldódó hatóanyagok (pl. beklometazon, ketoprofen) biohasznosulását javítani, valamint intelligens, ingerekre (például a környezet pH-változására vagy enzimkoncentrációra) reagáló rendszerek kialakítását, amelyek célzottan a gyomorban, a vékonybélben vagy akár a tüdőben (pulmonális adagolás) engedik ki a hatóanyagot.

A disszertáció harmadik része a folyadék-szilárd fázisú határfelületi jelenségekre koncentrál, ahol is részletesen elemezték a modellfestékek (pl. metilénkék) és különböző fehérjék (pl. albumin) megkötődésének (adszorpciójának) kinetikáját és termodinamikáját az aerogélek belső felületén. Sikeresen állítottak elő olyan aerogél kompozitokat, amelyek vázán makrociklusos réz(II)-komplexekeket rögzítettek. Ezek az anyagok jelentős redoxi és szuperoxid-dizmutáz enzimutánzó katalitikus aktivitást mutattak, ami a jövőben környezetvédelmi vagy biomedicinális alkalmazásokban is hasznos lehet.

Néhány megjegyzés, talán kisebb hiba, de ezek sem szakmaiak, inkább érdekességek:

A V-2.4-es fejezetben a Szerző metotrexáttal (MTX) funkcionális szilika-zselatin aerogél mikrorészecskéket vizsgál. Megállapítja, hogy az SGM teljes MTX tartalma körülbelül 6 tömegszázalék a száraz tömegrre vonatkoztatva, ami 0,12 mg/mL szabad MTX-nek felel meg: "*the total MTX content of the hybrid material is ca. 6wt% by dry weight. This means an SGM concentration of 2.0 mg/mL is equivalent ca. 0.12 mg/mL free MTX*" (mivel a 2,0 mg 6%-a valóban 0,12 mg). Ezzel szemben, amikor a biológiai/sejtes tesztek eredményeit értékeli, az alábbi, önmagának ellentmondó mondat szerepel: "*The MTX content of 2.0 mg/mL SGM is approximately equivalent to 0.2 mg/mL free MTX (control experiment No.2), because the MTX content of SGM is ca. 6wt% by the dry weight*". A 2,0 mg 6%-a nem lehet 0,2 mg. Ez egy elírás vagy számítási hiba, ami miatt a 118. oldalon levont dóziszfüggő következtetések (ahol a 2,0 mg/mL SGM-et a 0,2 mg/mL-es kontrollhoz hasonlítja) logikailag sántítanak, hiszen a kontrollcsoport valójában majdnem kétszer akkora dózist (0,2 mg) kapott, mint amennyi az SGM-ből felszabadulhatott (0,12 mg).

A dolgozat két egymást követő lezáró fejezete közvetlen ellentmondásba keveredik az aerogélek általános porozitási értékeinek megadásakor: Angol nyelvű összefoglaló (148. oldal): „...with porosities as high as 99%.” vs Magyar nyelvű összefoglaló (149. oldal): „Aerogélek kicsi [...] sűrűségű, 95-98% porozitású szilárd gélek.” Bár gyanítom, hogy az aerogélek anyagtípustól függően mindkét tartományba eshetnek, kissé szerencsétlen, hogy a

KÓNYA Zoltán, D.Sc.  
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék



UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS  
**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**

disszertáció két összefoglaló fejezete eltérő (határ)értékeket határoz meg ugyanarra az alapvető anyagtulajdonságra vonatkozóan.

A 147. oldalon a makrociklusos rézkomplexek (CuClen-AG) szuperoxid-dizmutáz (SOD) enzimutánzó aktivitásának tárgyalásakor a Szerző a következőt írja: „*The increase of the SOD activity as a result of the covalent immobilization is even more profound in the case of CuClen-AG. [...] because the hydrated [Cu(II)-cyclen]<sup>2+</sup> does not exhibit any SOD activity.*” Ebben az esetben egy kis logikai „bakugrást” érzek; a Szerző szerint az immobilizáció hatására az aktivitás növekedése még kifejezettebb („even more profound”), miközben a következő mondatban leírja, hogy az alapállapotú (nem immobilizált) komplexnek egyáltalán nincs SOD aktivitása (azaz nulla). Itt véleményem szerint nem egy „fokozottabb növekedésről” beszélünk, hanem egy teljesen új tulajdonság/aktivitás megjelenéséről, ami szakmailag talán még érdekesebb is.

Külön kiemelném, hogy Kalmár József többször is kritikusan kezelte a mérések során kapott eredményeket, ami tipikusan mutatja a Szerző teljes körű jártasságát a területen. Két példát mutatnék erre:

A nitrogén-szorpciós mérések alapján készített táblázat (V-1.1.1. fejezet) azt mutatja, hogy a zselatintartalom növelésével a hibrid aerogélek specifikus pórustérfogata ( $V_p$ ) jelentősen, 6,20-ról 1,69 cm<sup>3</sup>/g-ra csökken. Ezzel szemben a folyadékfázisú NMR krioporometriás méréseknél az jött ki, hogy a pórustérfogat lényegében változatlan (~4,3 - 4,5 cm<sup>3</sup>/g) marad a zselatintartalomtól függetlenül. A szerző maga is "látszólagos ellentmondásnak" nevezi a jelenséget. Rámutat a mérési módszer logikai korlátjára: a nitrogén-szorpciós technika nem képes mérni a 200 nm-nél nagyobb makropórusokat. Mivel a zselatin hozzáadása pont az óriási makropórusok számát növeli, azok "láthatatlanná" válnak a nitrogén számára, így a műszer tévesen térfogatcsökkenést regisztrál.

A poliamid (Kevlár-szerű) aerogéleknél a szerző a klasszikus BJH módszerrel kiszámítja a pórusméret-eloszlást, ami egy éles csúcsot mutat 4 nm-nél (V-1.6.1. fejezet). A szerző azonnal felhívja a figyelmet a számítás logikai korlátaira. Leírja, hogy ebben a struktúrában a "pórusok" csupán egymásba fonódó szálak közötti, definiálatlan alakú üregek. Mivel a klasszikus modellek (mint a BJH) szabályos hengeres vagy gömbölyű pórusokat feltételeznek, az eredményük itt fizikailag nem teljesen értelmezhető, azaz a 4 nm-es csúcs valószínűleg nem egy létező pórusméret, hanem a nitrogén kondenzációja által okozott száldeformáció mesterséges (matematikai) mellékterméke.

**KÓNYA Zoltán, D.Sc.**  
**Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék**



Kalmár József értekezésének három fő pillére alapján az alábbi, jellemzően a kutatás jövőjére vonatkozó kérdések merültek fel bennem:

### I. Hidratációs mechanizmusok és szerkezeti stabilitás

A dolgozat részletesen bemutatja a hibrid aerogélek vízgőz-adszorpcióját és szerkezeti változásait. Mik azok a kritikus páratartalom-küszöbök vagy szerkezeti jellemzők, amelyeknél a reverzibilis duzzadási folyamat átvált irreverzibilis pórus-összeomlásba? Létezik-e olyan optimális biopolimer/szilika arány, amely maximalizálja a nedvességtűrést?

A leírt hidratációs modellek mennyire általánosíthatók? Várhatóan hasonló mechanizmus szerint viselkednének-e más, a dolgozatban nem vizsgált biopolimer-alapú hibridek is (pl. kitozán- vagy cellulóz-szilika aerogélek), vagy a kazein/zselatin fehérjestruktúrája egyedi kölcsönhatásokat eredményez?

### II. Gyógyszeradagoló rendszerek

A tüdőn keresztül, azaz pulmonális gyógyszerbevitel esetében a részecskék aerodinamikai átmérője (kritikusan az 1–5  $\mu\text{m}$  közötti tartomány) határozza meg a célba érést. Az aerogélek porítása vagy formázása során mennyire reprodukálhatóan és hatékonyan szabályozható ez a szemcseméret-eloszlás ipari/féligipari méretekben, porlasztásos szárítás vagy mechanikai aprítás alkalmazásával?

Az ingerekre (pH-változásra vagy enzimekre) reagáló intelligens hordozóknál kulcskérdés a szelektivitás. Tapasztaltak-e nemkívánatos hatóanyag-szivárgást a nem-céltott környezetben (például a gyomor savas közegében egy vastagbélre tervezett hordozó esetén)? Ha igen, ez milyen módon minimalizálható?

### III. Határfelületi folyamatok és katalízis

Az aerogél vázon rögzített makrociklusos réz(II)-komplexek kiváló SOD-mimetikus és redoxi katalitikus aktivitást mutattak. Vizsgálták-e a katalizátor újrafelhasználhatóságát és stabilitását? Mennyire hajlamos a réz(II) ion, vagy maga a komplex a kimosódásra többszöri katalitikus ciklus, vagy fiziológiás pufferoldatok jelenléte során?

A fehérje-adszorpciós vizsgálatoknál (albumin) történt-e szerkezetvizsgálat arra vonatkozóan, hogy a fehérjék megőrzik-e a natív konformációjukat az aerogél belső felületén, vagy a nagy

**KÓNYA Zoltán, D.Sc.**  
**Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék**



UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS  
**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**

felületi energia hatására részleges denaturáció megy végbe? (Ez a szempont a biokompatibilitás és a toxicitás miatt lényeges).

#### IV. Általános és gyakorlati alkalmazhatósági kérdések

Az aerogélek kutatása során a laboratóriumi méretről a felskálázásra történő átállás gyakran a szuperkritikus szárítás költségessége és technikai korlátai miatt akadályozott. Hogyan látja a dolgozatban kifejlesztett hibrid és biopolimer aerogélek gazdaságos, ipari léptékű gyárthatóságának realitását a közeljövőben?

A dolgozat jellemzően a 2015–2025 közötti időszak eredményeit foglalja össze. A szerző véleménye szerint melyik bemutatott anyagtípus vagy alkalmazási irány áll a legközelebb a tényleges piaci/klinikai hasznosításhoz, és mik a legfőbb technológiai gátak, amiket még le kell küzdeni?

Összességében a dolgozat jelentősége abban rejlik, hogy összeköti a precíz anyagszerkezeti vizsgálatokat (pl. kisszögű röntgen- és neutronszórás, gázszorpció, NMR) a gyakorlati, főként gyógyszerészeti és katalitikus alkalmazásokkal, közelebb hozva az aerogéleket a mindennapi hasznosításhoz.

A disszertáció magas tudományos színvonalú munka, amely jelentős eredményeket mutat be. A Jelölt munkája érdemben hozzájárul a szilárd aerogélek lehetséges alkalmazásainak fejlődéséhez. A fentiek alapján javaslom az MTA Doktori Tanácsának, hogy Kalmár József doktori munkáját bocsássa nyilvános vitára és sikeres védelem esetén Kalmár Józsefnek az MTA doktora címet ítélje oda.

Szeged, 2026. május 22.

Kónya Zoltán

**KÓNYA Zoltán, D.Sc.**  
**Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék**

6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1. Tel/Fax: 06-62-544-619  
WEB: [www.sci.u-szeged.hu/appchem](http://www.sci.u-szeged.hu/appchem) / E-mail: [konya@chem.u-szeged.hu](mailto:konya@chem.u-szeged.hu)