



Pannon Egyetem

Körforgásos Gazdaság Egyetemi Központ Nagykanizsa
Soós Ernő Kutató-Fejlesztő Központ

Válasz Dr. Nagyné Dr. László Krisztina opponensi bírálatára

Ezúton szeretném megköszönni az előbírálást és az opponensi bírálat elkészítését, amelyek során megfogalmazott konstruktív észrevételek jelentősen hozzájárultak a disszertáció jelenlegi formájának kialakításához. A bírálatban szereplő további felvetésekre és kérdésekre az alábbiakban részletes válaszokat adok.

A dolgozat már elővédésre kész formájában is súrolta a Doktori Iskola mennyiségi limitjét, ez most további 11 oldallal bővült. A doktori munka nem csak annak bemutatása, milyen sokat és jól dolgozott a Jelölt, de arról is tanúságot kellene adjon, mennyire tudja felülről nézni, átfogóan értékelni és ismertetni az eredményeit. Bátorítanám a Jelöltet, hogy törekedjen az összefogott, célratörő fogalmazásra.

Elfogadom a kritikát a dolgozat terjedelmét illetően. Valóban nagy kihívás egy PhD-munkát átfogóan röviden bemutatni. A dolgozat bővített formája az előbírálatokban javasolt kiegészítéseknek felel meg. Tekintettel arra, hogy a disszertáció érdemi része így is a Doktori Iskola által előírt 250 000 karakteres kereten belül maradt, és a bővítések a dolgozat minőségi javulását eredményezték, lényegi plusz információkat tartalmazva az olvasó számára (például a kötések FTIR-vizsgálatát), végül a dolgozatot ezért nem rövidítettem.

A mágneses részecskéket esetenként centrifugálisan is elválasztotta. Nem gondolja, hogy a tervezett alkalmazási körülményekhez a mágneses térrel történő elválasztás állna közelebb? Hiszen az, hogy magnetit adszorbensre esett a választása, éppen annak mágnesessége indokolta. Az egyszerű, (2) hatékonyság definíciótól eltávolodva, az anyagmérleg vizsgálata értelmezési lehetőséget nyújtana ehhez.

Egyetértek a felvetéssel. A centrifugálást csupán a laboratóriumi kísérletek során alkalmaztam, a mágneses elválasztás kiegészítésére, a gyakorlati munka könnyítése érdekében. Pontosabb analitikai meghatározást tett lehetővé, mivel a centrifugális erő által biztosított tömör, kis térfogatú üledék kialakulása megkönnyítette annak mágneses összegyűjtését és a felülúszó teljes szeparálását. Ugyanakkor ipari alkalmazás esetén mindenképpen a magnetoforetikus elválasztást javaslom, mivel az a tervezett működési körülményekhez közelebb áll, és a magnetit adszorbens mágneses tulajdonságait kihasználja.



Pannon Egyetem

Körforgásos Gazdaság Egyetemi Központ Nagykanizsa
Soós Ernő Kutató-Fejlesztő Központ

A 26. ábrán látható kalibrációs egyenesekhez mért pontok meghatározásánál milyen szórásokat tapasztalt? Vizsgálta-e a fecskendőszűrő megkötését, vagy „óvatosságból” eleve csak fecskendőszűrős mintákat analizált?

A kalibrációs görbék egyes pontjait három-három párhuzamos injektálás átlagaként ábrázoltam. A mért értékeket és a szórásokat az alábbi táblázat tartalmazza. Fontos kiemelni, hogy míg a csapvíz összetétele gyakorlatilag állandónak tekinthető, addig a felszíni vizeké jelentősen változhat. Ennek megfelelően a 26. ábrán bemutatott kalibrációs egyenes kizárólag az adott felszíni vízmintára és az azon végzett kísérletekre érvényes. Az ábra elsődleges célja annak szemléltetése, hogy a két különböző mátrixtípus között érdemi különbség van: a mátrixösszetétel eltérése a kalibrációs egyenes meredekségében is megjelenik. Más eredetű felszíni víz esetén ezért nagyban eltérő meredekségű kalibrációs egyenes adódhat.

Csapvíz						
	Csúcs alatti terület					
Koncentráció [$\mu\text{g/L}$]	1	2	3	Átlag	Szórás	RSD%
50	1072.77	1004.38	1017.95	1031.70	36.21	3.51
100	1932.40	1984.76	2036.60	1984.58	52.10	2.63
250	4743.62	4438.12	4563.62	4581.79	153.56	3.35
500	9340.95	9287.62	9675.86	9434.81	210.45	2.23
1000	18445.41	19117.24	19031.21	18864.62	365.59	1.94
Felszíni víz						
	Csúcs alatti terület					
Koncentráció [$\mu\text{g/L}$]	1	2	3	Átlag	Szórás	RSD%
50	1038.18	994.38	977.08	1003.22	31.49	3.14
100	1889.46	1932.40	1874.76	1898.87	29.95	1.58
250	4443.62	4493.621	4289.52	4408.92	106.38	2.41
500	8917.38	8541.71	8826.16	8761.75	195.94	2.24
1000	17182.51	17314.56	17896.12	17464.40	379.67	2.17

A fecskendőszűrő típusát a szakirodalmi adatok (QuPpe módszertan, EURL-SRM, 2019) alapján választottam. A glifozát esetében az üvegszálás (GF) fecskendőszűrő használata problémás lehet a vegyület megkötődése miatt, ezért a módszertani ajánlásnak megfelelően hidrofíl PTFE (PTFE-L) fecskendőszűrőt alkalmaztam. PTFE-L fecskendőszűrővel 100% vizes oldatoknál nem tapasztaltam érdemi megkötést: a visszanyerések 99% felett voltak. Ennek ellenére más célvegyületekkel történt korábbi tapasztalataim alapján a reprodukálhatóság biztosítása érdekében a kalibrációs pontokat is ugyanilyen módon, fecskendőszűrést követően



Pannon Egyetem

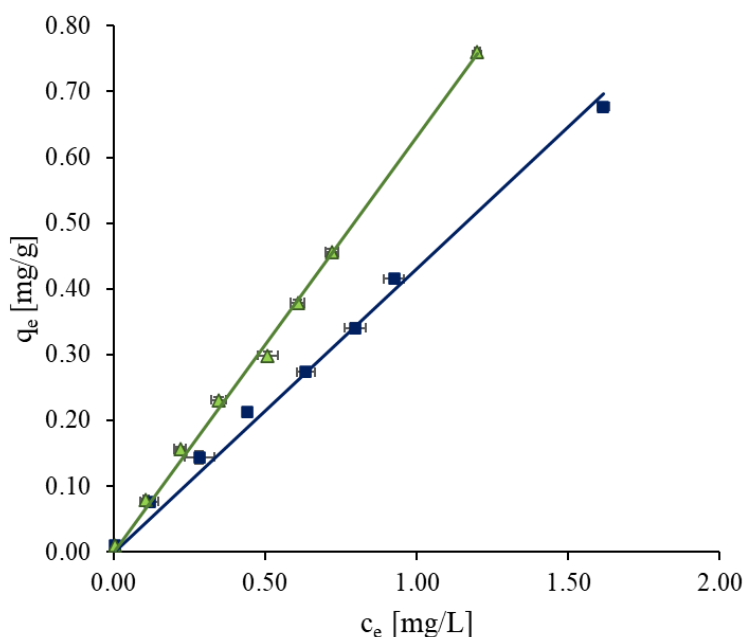
Körforgásos Gazdaság Egyetemi Központ Nagykanizsa
Soós Ernő Kutató-Fejlesztő Központ

készítettem elő. Megfigyeltem ugyanakkor, hogy acetonitril-víz 50:50% (v/v) összetételű oldatok esetén, a visszanyerés jelentősen csökkent, különösképpen a magasabb koncentrációjú oldatok esetén, ami a reprodukálhatóságot számottevően rontotta. Ezért a végső módszerben 100% vizes közegben, PTFE-L szűrő alkalmazásával dolgoztam, és a mérés technikai okokból szükséges acetonitril hozzáadását pedig a szűrést követően végeztem el.

A számos adszorpciós modell közül miért éppen a Langmuir és Freundlich modellel próbálkozt? (A 29. táblázat fejlécében a Langmuir izoterma egyenletébe feltehetően gépelési hiba került.) A 33. ábrán látható izotermák esetén akár a Henry modellt is megpróbálhatta volna. (Nem tudtam kideríteni, hogy a függőleges tengelyre felvitt q_c pontosan mit jelent.)

A Langmuir és Freundlich modelleket azért alkalmaztam, mert ezek a leggyakrabban használt modellek, amelyek lehetővé teszik a felület kapacitásának és az adszorpció affinitásának kvantitatív jellemzését. A Henry-modellt, amely lineáris viszonyt feltételez szintén figyelembe lehet venni, különösen a BPA adszorpciós izotermáinál:

33. ábra a) rész A BPA adszorpciós izotermája 0,6 mmol/g oleát-módosított magnetiten 10 mmol/L NaCl (■) és 10 mmol/L CaCl₂ (▲) jelenlétében Henry modellel:



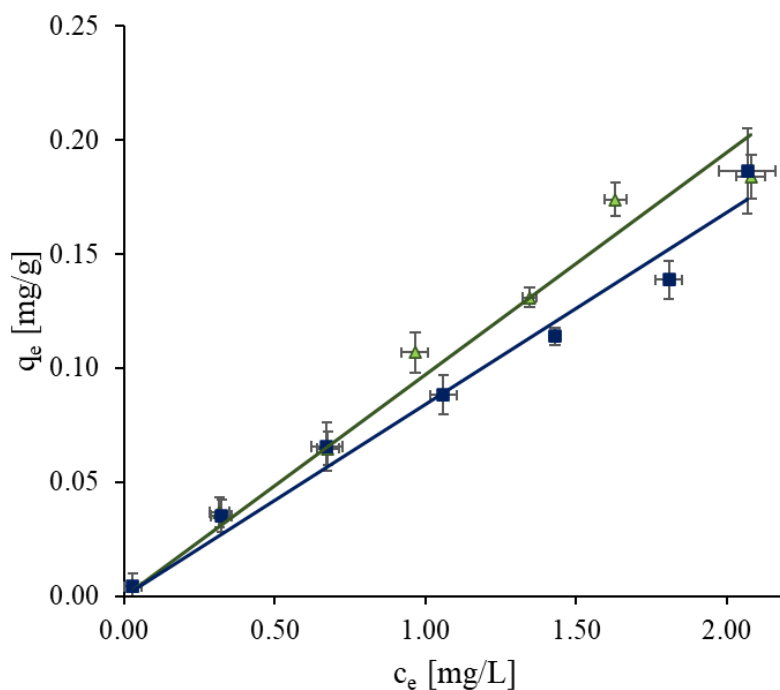


Pannon Egyetem

Körforgásos Gazdaság Egyetemi Központ Nagykanizsa
Soós Ernő Kutató-Fejlesztő Központ

BPA-0,6 mmol/g oleát-MNP Henry modell $q_e=K_Hc_e$		
	K_H [L/g]	R^2
10 mmol NaCl	0,4317	0,9972
10 mmol CaCl ₂	0,6325	0,9989

33. ábra b) rész A BPA adszorpciós izotermája 0,8 mmol/g kolát-módosított magnetiten 10 mmol/L NaCl (■) és 10 mmol/L CaCl₂ (▲) jelenlétében Henry modellel:



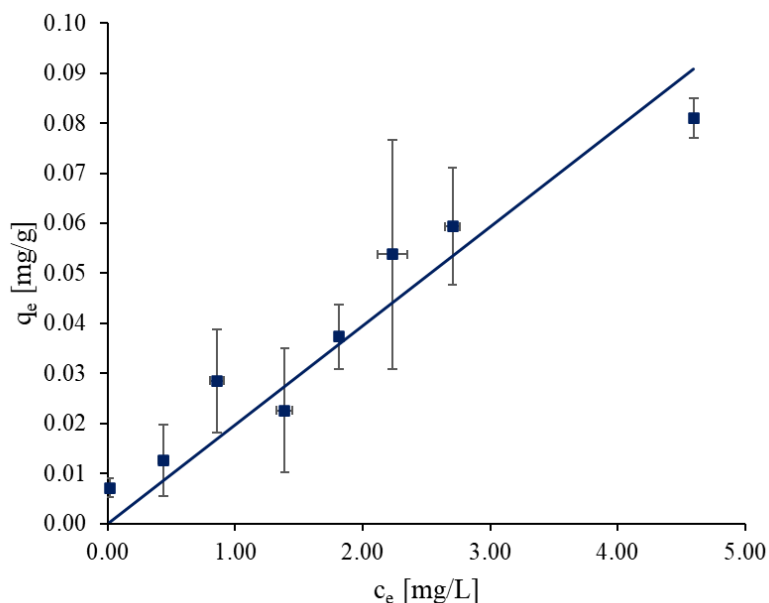
BPA-0,8 mmol/g kolát-MNP Henry modell $q_e=K_Hc_e$		
	K_H [L/g]	R^2
10 mmol NaCl	0,0842	0,9934
10 mmol CaCl ₂	0,0974	0,9921



Pannon Egyetem

Körforgásos Gazdaság Egyetemi Központ Nagykanizsa
Soós Ernő Kutató-Fejlesztő Központ

33. ábra c) rész A BPA adszorpciós izotermája 0,5 mmol/g katekol-módosított magnetiten 10 mmol/L NaCl jelenlétében Henry modellel:



BPA-0,5 mmol/g katekol-MNP Henry modell $q_e=K_H c_e$	
K_H [L/g]	R^2
0,0198	0,9720

A K_H Henry-állandó a felület affinitását jellemzi: minél nagyobb az értéke, annál erősebben kötődik az anyag a felülethez. A kapott alacsony K_H értékek a másik két modellhez hasonlóan gyenge kötődést jeleznek. Az egyensúlyi koncentráció és az adszorbeált mennyiség között lineáris kapcsolat van, az adszorbens nem telítődik.

A 29. ábra fejlécében az izoterma egyenlet helyesen: $q_e = \frac{q_{max}c_e}{\frac{1}{K_L} + c_e}$

A 33. ábrán az y tengelyen a q_e jelölés szerepel, amely az egyensúlyi állapotban adszorbeált mennyiséget [mg/g] jelöli.



Pannon Egyetem

Körforgásos Gazdaság Egyetemi Központ Nagykanizsa
Soós Ernő Kutató-Fejlesztő Központ

Milyen módon történt az illesztés? Esetleg a linearizált formákból? Ezek alapján milyen következtetést lehet levonni az adszorpciós rendszereire és hogyan értelmezi a származtatott paramétereket?

A származtatott paramétereket a linearizált formákból számítottam, míg a tudományos közleményekben és a disszertációban közölhető, publikációhoz alkalmas izoterma ábrák elkészítéséhez az illesztéseket az Origin 2022b (OriginLab Corp., MA, USA) szoftverrel végeztem.

Glifozát/AMPA: A Langmuir modell illeszkedése mindkét vizsgált szennyező esetében jobb volt, összhangban a valószínűsített felületi komplexekkel, amelyek csak monomolekulás rétegben tudnak képződni. A Langmuir-modell alapfeltétele ugyanis, hogy az adszorpció egyetlen rétegben történik a felületen és az adszorpciós helyek energetikailag egyenértékűek. Továbbá nincs kölcsönhatás az adszorbeált molekulák között. A glifozátra számolt a monomolekulás borítottsághoz tartozó adszorbeált mennyiség (q_{\max}) és a K_L Langmuir egyensúlyi állandó is nagyobb volt, mint az AMPA esetén, ami erősebb kötődésre utal.

BPA: A Langmuir-modellből származó alacsony q_{\max} értékek és egyensúlyi állandók (K_L), valamint a Freundlich-modell $1/n$ paramétere egyaránt arra utal, hogy a hidrofóbizált adszorbens és a BPA közötti kölcsönhatások gyengék, főként fizikai jellegűek. A két modell jó illeszkedése azt sugallja, hogy az adszorbens felülete nem teljesen homogén, és az adszorpció összetett mechanizmusokkal jellemezhető.

A 29. táblázat alatti fejtegetés tisztázására érdemes lett volna összehasonlítani a felületegységre jutó megkötött anyag mennyiségét. Próbálkozott-e ezzel?

Nem próbáltam. A felületegységre jutó megkötött BPA mennyiségét az alábbiakban bemutatom. O-MNP adszorbenssel, ha $q_{\max} = 3,59$ mg/g: $36 \mu\text{g}/\text{m}^2$ magnetit (MNP fajlagos felülete $100 \text{ m}^2/\text{g}$) pH=6. Összehasonlítva Dong et al. munkájával a felületegységre jutó BPA mennyisége SMZFA F adszorbenssel, ha $q_{\max} = 114,9$ mg/g: $1260 \mu\text{g}/\text{g}$ HDTMA módosított zeolit (SMZFA F fajlagos felülete $91,5 \text{ m}^2/\text{g}$) pH=10,4 és SMZFA L adszorbenssel, ha $q_{\max} = 56,8$ mg/g: $1120 \mu\text{g}/\text{g}$ HDTMA módosított zeolit (SMZFA F fajlagos felülete $50,6 \text{ m}^2/\text{g}$) pH=9,6.

A disszertációban korábban a fajlagos felületet jelöltem meg a különbségek elsődleges okaként, ami a fentiek alapján nem helytálló. Tekintve, hogy az összehasonlított adszorbensek fajlagos felületei közel azonosak, miközben a felületegységre jutó megkötött BPA mennyiségek



Pannon Egyetem

Körforgásos Gazdaság Egyetemi Központ Nagykanizsa
Soós Ernő Kutató-Fejlesztő Központ

eltérnek, helyesebb azt a következtetést levonni, hogy ezeknél a magasabb adszorpciós kapacitást valószínűleg nem a felület nagysága, hanem az eltérő módosító ágens magyarázza.

Valóban nem mindig egyszerű a fiziszorpció és kemiszorpció megkülönböztetése. A szigorú határvonalat a szorbens és a szorbátum közt lejátszódó elektronátadás jelenti. Ha van, kemi-, ha nincsen, fiziszorpcióról beszélünk. Sok esetben alakul ki igen nagy energiájú kölcsönhatás a két speciesz között, pl. sztérikus okokból vagy ionos kölcsönhatások esetén. Amint pl. a 6-8. egyenletek is mutatják, a felületen ioncsere és nem elektroncsere történik. Ez esetben a specifikus adszorpció a helyes nomenklatúra.

A fizi- és kemiszorpció megkülönböztetésével kapcsolatban egyetértek azzal a definícióval, hogy a kémiai kötés létrejötte, azaz elektronátadás a kemiszorpció feltétele. Ugyanakkor a 6-8. egyenletek szándékom szerint nem ioncserét, hanem ligandumcserét (szubsztitúció) írnak le (<https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.123031>), amelyben a ligandumok elektronpárjai vesznek részt, így elektronátadás történik, és új koordinatív kötés jön létre.

Külső bírálónak a tézispontok véleményezésénél van a legnehezebb dolga, hiszen ezek még Doktori Iskola specifikusabbak, mint a dolgozat elvárásai. Általában a tézispontok az új eredményeket röviden, tömören, célratorően megfogalmazott állítások, melyekhez akár azok a saját publikációk is hozzárendelhetők, ahol azt az eredményt a Jelölt közölte. Nikoletta új eredményeit három nagyobb témakörben, összesen 5+3+4 pontban foglalta össze. A 2.2. és a 2.3 tézispont közt átfedés van. A 3.1 tézispontot nem tartom új eredménynek.

Elfogadom a kritikát: a 3.1. tézispont önmagában nem tekinthető tudományos újdonságnak. Szándékom szerint ez a pont a 3.2. és 3.3. tézispontokkal együtt értelmezendő, és ezek együttesen mutatják be a hidrofóbizált magnetit alkalmazásának újdonságát.

Nagykanizsa, 2026.01.08.


Kovács Nikoletta