

**Az elmélet és alkalmazás harmóniája
a határfelületek és diszperz rendszerek kutatásában**

Tombácz Etelka
Szegedi Tudományegyetem, Kolloidkémiai Tanszék
6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.

Bevezetés

A 2001-ben ünnepelt MTA jelenleg már Kolloid- és Anyagtudományi Munkabizottsága néven működő jogelőd Kolloidkémiai Munkabizottsága alapításának 35. évfordulója egybeesik a Szegedi Tudományegyetem (SzTE) Kolloidkémiai Tanszéke fennállásának évfordulójával.

A kolloidika oktatása Szegeden a József Attila Tudományegyetemen (JATE) 1951-ben indult vegyész és kémia tanár hallgatók számára. Később 1964-től a biológus, majd 1968-tól a gyógyszerész hallgatók képzési tervébe is bevezették a kolloidkémia tárgyat. 1953-ban önálló Kolloidkémiai Laboratórium létesült a Természettudományi Kar Fizikai Kémiai Tanszéken belül. A Kolloidkémia Tanszék hat oktatói és egy laboránsi állással 1966-ban alapították meg. A szegényes felszereltségű, méltatlanul mellőzött tanszék Szántó Ferenc vezette az alapítástól az 1989-ben bekövetkezett haláláig.



Szántó Ferenc
1925-1989

1989-től Dékány Imre vezeti a tanszékot, ahol 1999-ben a MTA Nanostrukturált Diszperz Rendszerek Kutatócsoportja létesült. A tanszékot mára már európai színvonalú műszerettség, Szántó Ferenc szellemi örökségén alapuló kiterjedt hazai és nemzetközi kapcsolatok és elismertség jellemzi. A tanszék mindennapjait áthatja a Buzágh-iskola szellemisége – a rendszerek és változások komplex személete, a sokoldalú közelítés fontossága, amelyet Szántó Ferenc hozott Szegedre és tisztelt tanárunk személyiségéből eredő hozzájárulás – a nyitottság és fogékonyság az alkalmazásokra. Az elmúlt 35 évben így valósulhatott meg a tanszéken számos összetett rendszer és bonyolult probléma megoldása sokoldalú közelítéssel a határfelületek és diszperz rendszerek kutatásában, amelyek közül az elmélet és alkalmazás harmóniáját az agyagásványok kutatásához kapcsolódó tényeken keresztül mutatom be jelen összeállításban.

Válogatás az elmúlt 35 év agyagásványokkal kapcsolatos kutatásainak tényeiből

1. Vizes agyagásványszuszpenziók

Az ötvenes években Buzágh Aladár javaslatára Szántó Ferenc kezdett el foglalkozni az ELTE Kolloidkémia és Kolloidtechnológiai Tanszékén a vizes agyagásványszuszpenziókkal. A téma kutatása Szegeden folytatódott, elsősorban bentonit szuszpenziókból történő montmorillonit kinyerés és különféle monokationos formák előállítása céljából, valamint a szuszpenziók állandóságának, kolloid állapotváltozásainak és szerkezetképzésének vizsgálatával.

A kutatások elméleti vonatkozásai a vizes agyagásványszuszpenziókban kialakuló szilárd/folyadék határfelületek jellemzéséhez és a vizes közegű szuszpenziók kolloidstabilitása és szerkezetképzése kérdéskörhöz kapcsolódnak. A bentonitos kutatások tapasztalatai a hetvenes években kitűnően illettek a Központi Földhivatal által koordinált országos kutatási főirány "Az ország természeti erőforrásainak kutatása és feltárása" keretében végzett kutatásokhoz, így a hazai agyagos kőzetek kolloidkémiai tulajdonságainak vizsgálata, az ásványi komponensek szétválasztása a tanszéken történt.

A vizes agyagásványszuszpenziók kutatása révén számos bel- és külföldi együttműködés alakult ki. A teljesség igénye nélkül említem a budapesti kapcsolatokat, Szepesi Károly és Náray-Szabó István a Központi Kémiai Kutató Intézetből, Varjú Gyula a Központi Földtani Hivatalból, a szegedi JATE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékéről Grassely Gyula és Mezösi József, a Veszprémi (akkor még Vegyipari) Egyetemről Nemezz Ernő, a Dunaújvárosi Papírgyárból Sümegi Mihály nevét, valamint a külföldiek közül elsőként a hetvenes évektől máig aktív együttműködést G. Lagaly (München, Németország) professzorral, aki később egyetemünk Díszdoktora lett, jelenleg Kielben a Christian-Albrechts Egyetem professzora, a Kievi Vízkémiai Intézet munkatársait, F.D.Ovcsarenko, S. Kurilenko, N. Vdovenko és S. Baran, a volt Szovjetunióból és B. Drzaj nevét Ljubljánból (volt Jugoszlávia).

Az elmúlt 35 évben a szegedi Kolloidkémia Tanszéken készült disszertációk közül vizes agyagásványszuszpenziókkal két egyetemi doktori (Balázs János, 1964; Gilde Ferencné Farkas Mária, 1964 és két kandidátusi (Szántó Ferenc, 1960; Várkonyi Bernát, 1990) értekezés foglalkozott. E témakörben írt egy fejezetet Szántó Ferenc a Szilikátipari kézikönyvben (Szántó Ferenc, 1982).

Az agyagásványok ioncsere folyamataival, az ioncsere és a peptizáció összefüggésével, az ásványok frakcionálásával, a hidrogén-ásvány előállításával, a felületi töltésállapot jellemzésével, a vizes agyagásványszuszpenziók kolloidállapotával, ülepedési és reológiai tulajdonságaival kapcsolatos eredményeket a tanszék munkatársai hazai és nemzetközi fórumokon (szakosztályi, társasági, munkabizottsági üléseken, találkozókön és konferenciákon) rendszeresen bemutatták, szakmai folyóiratokban publikálták. Terjedelmi korlátok miatt a közelmények teljes listájának megadására sincs mód jelen összeállításban. Így csak néhány érdekes eredményt emelnék ki, amelyek vizes montmorillonit és kaolinit szuszpenziókról, azonos metodikát alkalmazva mintegy 30 év különbséggel lettek publikálva és kitűnően szemléltetik a mérés-technika és a kiértékelés fejlődéséből adódó mélyebb megismerést, a jelenségek magasabb szintű leírását a rendszerek lényegi tulajdonságainak állandósága mellett. A egyik érdekes „visszaköszönés” a kétlépcsős potenciometriás görbe, például a Na-montmorillonit szuszpenziók savval történő titrálásánál, amelyeket először Buzágh és Szántó közöltek a hatvanas években (Buzágh, Szántó, 1960) és a vizsgálatok alapján a hidrogén-montmorillonit előállítására, valamint a bentonit peptizálás és frakcionálás értelmezésére nyílt lehetőség (Buzágh, Szántó, 1961; Szántó, Náray-Szabó, Gilde-Farkas, 1963). 30 évvel később a H-montmorillonit szuszpenzió lúggal való titrálásánál az ugyancsak kétlépcsős potenciometriás görbék felületi disszociációs modell alapján történő kiértékelése feltárta a bázislapokon lévő Brönsted-helyek közepesen erős, az élekhez rendelhető Al-OH_2^+ helyek gyenge savas jellegét és a montmorillonit szuszpenziók pH- és sókoncentráció-függő stabilitására következtettek (Tombác, Ábrahám, Gilde és Szántó, 1990). A Na- és Ca-monokationos montmorillonit és kaolinit szuszpenziók ülepedési és reológiai sajátosságai az azonos és eltérő kationokat tartalmazó elektrolitok koncentrációjától függően jellegzetesen változnak a szuszpendált részecskék ionerősség-függő él-lap és lap-lap aggregációja, a szuszpenziók koagulációja és az eltérő kationokat tartalmazó szuszpenziókban spontán lejátszódó kationcserétől függően. Növekvő CaCl_2 koncentrációval a reológiai paraméterek ugyanolyan jellegű változását kövölték Na- és Ca-kaolinit szuszpenziókra a hetvenes években

(Gildéné-Farkas és Szántó, 1976), mint később Na- és Ca-montmorillonit (Tombác, Balázs, Lakatos és Szántó, 1989), ez utóbbiban a Na- és Ca-ionok S/L határfelületi megoszlásának kvantitatív mérésével, a tömény szuszpenziókban az ionok felületi többletkoncentrációjának számolásával egyértelműen bizonyítva a korábban feltételezett ioncsere folyamat lejátszódását és szerepét a szuszpenziók szerkezetképzésében. A montmorillonit részecskék felületi töltésállapotának kvantitatív jellemzése, az élek pH-függő töltésének figyelembevétele lehetőséget adott a montmorillonit szuszpenziók pH- és ionerősség-függő kolloidstabilitásának elméleti leírására, a lamellák lap-lap taszításának DLVO-elmélet alapján való számolására. Az elméleti taszítási görbék, a duzzadási nyomások összehasonlítása a H-, Na- és Ca-montmorillonit szuszpenziókkal végzett kompressziós vizsgálatok mért függvényeivel kitűnő egyezést mutatott (Tombác, Ábrahám, Gilde és Szántó, 1990; Tombác, Horváth és Ábrahám, 1993).



A vizes agyagásványszuszpenziók kutatásához számos alkalmazás kapcsolódik. Az eredmények egyrészt feltártak alkalmazási lehetőségeket, így például, hogy a bentonitok igen jó hatásfokkal használhatók a borderítésben, a kidolgozott eljárást Magyarország mellett még nyolc országban szabadalmaztatták (Vasvári, Szántó, Várkonyi és Dienes, 1972). Másrészt a kutatási tapasztalatok birtokában a tanszék kollektívája számos ipari probléma (pl. papírgyártás - Dunaújvárosi Papírgyár, víztisztítás - NIM, VITUKI) megoldására vállalkozhatott külön kutatási (KK) szerződés keretében. Ez a tevékenység a hetvenes és nyolvanas években egyáltalán nem növelte a tanszék presztizsét az alapkutatókat favorizáló kémikus körökben.

2. Az organofil bentonit és a szilárd/folyadék határfelületek termodinamikája

A visszatekintés óhatatlanul magában foglal némi értékelést, így összehasonlítva a tanszék agyagásványokkal kapcsolatos kutatásainak itt tárgyalt fejezeteit, az organofil bentonitokhoz tartozó rész a legsikeresebbnek minősíthető. Külön érdekesség, hogy az alkalmazás felől indult el ez a ma már egyértelműen tudományos szempontból is sikeres történet. A téma indítói, Szántó Ferenc és Várkonyi Bernát, a gyakorlat igényét teljesítették azzal, hogy az olaj- és festékipar számára szerves közegben nedvesedő töltőanyagként organofil bentonit előállításával kezdtek foglalkozni.

Különböző minőségű és mennyiségű kationos felületaktív anyaggal módosítva az eredetileg hidrophil agyagásvány, elsősorban bentonit részecskék felületét eltérő lipofilitású, igény szerinti szerves folyadékban, vagy folyadékkelegyben diszpergálódó anyagokat állítottak elő és vizsgálták azok nedvesedését, adhézióját, ülepedését és szerkezetképzését szerves közegekben. Ezek a kutatások Szántó Ferenc, Várkonyi Bernát, Veres Sándor, Patzkó Ágnes és Balázs János nevéhez fűződnek. A hidrofób agyagásvány (montmorillonit, vermikulit, illit, kaolinit) lamellák és más módosított felületű szilárd részecskék (pl. szilika, grafit) felületi heterogenitásának, a felület mozaik szerkezetének elegyadszorpciós módszerrel, immerziós és áramlásos mikrokálorimetriával történő vizsgálatával, a szilárd/folyadék határfelület termodinamikai leírásával Dékány Imre, Király Zoltán, Zsednai Ágnes, Marosi Tibor, Regdon Ibolya és Berger Ferenc foglalkoztak.

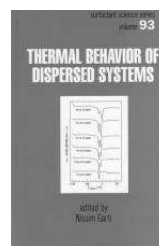
E kutatások kiterjesztették a tanszékkel együttműködő hazai és nemzetközi intézmények és szakemberek körét. A hazai kapcsolatok Horkay Ferenc (Budalakk, Budapest), Körösné Fraknóy Veronika (Tungsram, Budapest), Pais Károly (Belügyminisztérium, Budapest), Kedvessy György (SZOTE Gyógyszertechnológia Intézet, Szeged), Tóth József (MTA Bányászati Kutató Intézet, Miskolc) és a Budapesti Műszaki

Egyetemről Schay Géza, Nagy Lajos György és László Krisztina nevéhez fűződnek. A neves külföldi szakemberekkel, így A. Weiss (München, Németország), G. Lagaly (Kiel, Németország), V. Rudzinski (Lublin, Lengyelország), G.H. Findenegg (Bochum, Németország), B. Vincent (Bristol, Anglia), Th.F. Tadros (ICI, Bracknell, Anglia), M.J. Schwuger (Jülich, Németország) és A. de Keizer, J. Lyklema, L. Koopal (Wageningen, Hollandia) professzorokkal való együttműködés eredményességét a tanulmányutak és közös publikációk sora jelzi.

Az organofil bentonitok és a szilárd/folyadék határfelületek termodinamikája kutatási területen hat egyetemi doktori értekezés (Várkonyi Bernát, 1961; Patzkó Ágnes, 1968; Szekeres Márta, 1984; Zsednai Ágnes, 1984; Király Zoltán, 1988 és Marosi Tibor, 1991), egy PhD értekezés (Berger Ferenc, 1999), három kandidátusi értekezés (Dékány Imre, 1979; Király Zoltán, 1993 és Regdon Ibolya, 1997) és két akadémiai doktori értekezés (Szántó Ferenc, 1977 és Dékány Imre, 1989) készült a tanszéken az elmúlt három évtizedben.



A kutatások színvonalát, az eredmények hazai és nemzetközi elismertségét az is jól mutatja, hogy e témakörben két szakkönyv (Szántó, Várkonyi és Balázs, 1971; Dékány, 1993) jelent meg az Akadémia Kiadó gondozásában és négy könyvfejezet (Dékány, 1996, 1997 és 2000; Király, 2000) elismert nemzetközi kiadóknál megjelentetett könyvekben.



1959-ben jelent meg az első cikk (Szántó, Várkonyi, Csonka és Szerecz, 1959) az organofil bentonitok előállításáról és ipari felhasználásáról. Szántó és munkatársai több, mint tíz évvel később, néhány szabadalom bejegyzése után, közölték csak a lényeges részleteket. Azokat például, hogy a különféle agyagásvány féleségek (montmorillonit, allevardit, attapulgit, vermikulit és kaolinit) kationos tenzid felvevőképességének, adszorpciós kapacitásának jelentős, akár nagyságrendi eltérése lényeges a részecskék hidrofobitásának szabályozásánál, ami meghatározza a szerves folyadékokkal való nedvesíthetőséget, a részecskék nedvesedés függő adhézióját, így az organikus szuszpenziókban a lamellás részecskékből kialakuló térháló szerkezetét (Szántó, Várkonyi és Balázs, 1971; Szántó, Ovcsarenko, Balázs, Patzkó és Djacsenko, 1975; Szántó, 1977; Patzkó és Szántó, 1983; Szántó, Dékány, Patzkó, Várkonyi, 1986; Patzkó és Dékány, 1993).

A hidrofób részecskék felületi heterogenitásának, a felület mozaik szerkezetének elegyadszorpciós módszerrel történő vizsgálatát Dékány Imre indította el a tanszéken szoros együttműködésben a BME Alkalmazott és Fizikai Kémia Tanszékén működő adszorpciós csoporttal. Később, a tanszék műszeres hátterének öröndetes bővülése után a rendszereket immerziós és áramlásos mikrokalorimetriával is vizsgálhatták, így megvalósulhatott a szerves folyadékok elegyeiben diszpergált módosított felületű részecskéken kialakult szilárd/folyadék határfelület termodinamikai leírása és az eredmények széleskörű publikálása, amelyek közül csak néhány felsorolására van lehetőség e rövid összeállításban (Dékány, Szántó, Nagy és Fóti, 1975; Dékány, Nagy és Schay, 1978; Dékány, Szántó, Nagy és Schay, 1983; Dékány, Szántó, Weiss és Lagaly, 1985; Király, Dékány és Nagy, 1993; Regdon, Király, Dékány és Lagaly, 1994; Dékány, 1993, 1996, 1997 és 2000; Dékány, Seefeld és Lagaly, 2000). Az organikus biner elegyekben a diszpergált részecskéken kialakult adszorpciós rétegek meghatározzák a részecskék ütközésekor történő összetapadás valószínűségét. Az adszorpció és a kolloid stabilitás, valamint a szuszpenzióban kialakuló részecsketérháló deformálhatóságával kapcsolatos reológia sajátosságok összefüggését a bristoli iskolával együttműködve sikerült feltárni és közölni (Király, Túri, Dékány, Bean és Vincent, 1996).



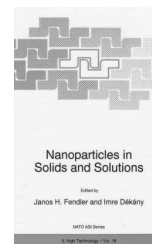
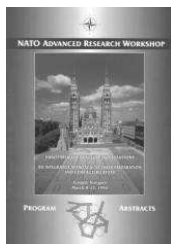
Ez a kutatási terület a gyakorlat igényével indult és számtalan sikeres alkalmazás valósult meg a három évtized során, amelyet a KK-szerződések (ÉMV, Műszaki Kerámia, Budalakk, GTI, öntödék és legújabban a Südchemie) és szabadalmak (Csonka, Soha, Szántó, Várkonyi és Rapp, 1959; Csonka, Havelka, Köllner, Meggyesi, Rapp, Szántó, Szilágyi és Várkonyi, 1968; Balázs, Dékány, Fülöp, Menyhárt, Patzkó, Szántó és Várkonyi, 1989; Tokár, Lathwesenné, Vrabély, Szántó, Balázs, Dékány, Várkonyi, Toman és Sántha, 1980; Engelhardt, Schall, Sellmayr, Coutelle, Dékány és Patzkó, 2000) hosszú sora jelez.

3. Az organofil bentonittól a nanofázisú reaktorig

Az organofil agyagásványok szerves folyadékegyekben való tudományos igényű vizsgálata során speciális ismeretek halmozódtak fel a réteges szerkezetű részecskék duzzadásáról, a lamellák közötti terek méretéről és összetételéről. Bizonyították, hogy az ásvány és a felületmódosító ágens minőségétől, az organofilitás mértékétől, valamint a szerves folyadékpár választásától és az elegyösszetételtől függően az interlamellás terek lokális összetétele és mérete a nanométeres skálán tetszőlegesen változtatható. Az elmúlt évtizedben felgyorsult technológiai fejlődés, az igény az információhordozók méretének rohamos csökkenésére, a különleges szelektivitású katalizátorokra létrehozta a nanotechnológiát, ahol nagyon kicsi, néhány tíz nanométeres, méretkontrollált félvezető és katalitikus hatású un. nanorészecskéket állítanak elő. 1990-ben Fendler János egyik tanszéki látogatása alkalmával, a szakmai beszélgetések során felmerült, hogy vajon előállíthatók-e ilyen nanorészecskék a rétegszilikátok interlamellás terében, az agyag lamellák közé zárt nanofázisú reaktorban. Ezt követően a tanszéken intenzív munka indult meg, elsősorban az szilikáthordozós félvezető és katalitikus hatású nanorészecskék előállítása céljából, igen eredményes együttműködés keretében Fendler János kutatócsoportjával, sikeres pályázatok anyagi fedezetével.

A felületmódosított szilika, szilikát, kettőshidroxid, grafit és grafitoxid hordozók felületén kialakított optimalizált összetételű adszorpciós rétegekben (un. nanofázisú reaktorokban) a különféle szulfid és oxid félvezető (CdS, ZnS, ZnO, SnO₂, TiO₂ és Fe₂O₃) nanorészecskék előállítását Dékány Imre, Tombác Etelka és Turi László kezdték el, később Mogyorósi Károly, Németh József és Papp Szilvia csatlakozott a munkához, a katalitikus hatású fémek (Pt, Pd és Ag) nanorészecskéinek előállításával és katalitikus tulajdonságaik jellemzésével kezdetben Dékány Imre, Szűcs Anna és Berger Ferenc, később Király Zoltán, Veis Bernadett és Patakfalvi Rita foglalkozott. A nanorészecskék és kompozit filmek szerkezeti és optikai tulajdonságainak vizsgálata Dékány Imre és Haraszi Tamás nevéhez fűződik.

Az agyaghordozós nanorészecskék, az agyag-félvezető nanokompozit filmek kutatási területhez kapcsolódóan újabb kül- és belföldi intézményekkel alakult ki együttműködés, a tanszék szakmai kapcsolatköre kibővült. Meghatározó és legeredményesebb (közös MAKA és NATO projektek) az együttműködés Fendler János (korábban Syracuse University, Syracuse, jelenleg Clarkson University, CAMP, Potsdam, USA) professzorral. Országok közötti együttműködést támogató projektek (OMFB Tét) keretében folynak a közös kutatások R. Schoonheydt (Leuven, Belgium) és D. Diaz (Mexico City, Mexiko) professzorok csoportjaival. A tanszék meglátogatásával indult az együttműködés D. Petridis (Athen, Görögország) és K. Kurihara (Sendai, Japan) professzorokkal. A hazai kapcsolatok elsősorban a katalitikus irányban bővültek, a SzTE Szerveskémiai Tanszékről Bartók Mihály (MTA-Organikus Katalízis Kutató Csoport, Szeged) és Mastalir Ágnes, valamint a MTA budapesti Izotópkutató Intézetéből Guzzi László és Beck Andrea nevéhez köthetők.



E viszonylag új kutatási területen a tanszéken eddig két PhD értekezés (Haraszi Tamás, 1999 és Szűcs Anna, 2001) készült. A témához két nemzetközi rendezvény (NATO Advanced Research Workshop, Szeged, 1996. és COLLOIDS 2000, Adsorption and Nanostructures – from Theory to Application, Budapest, 2000.) szervezése tartozik. Dékány Imre és Fendler János együttműködésének sikere a NATO ASI sorozat két kötetében szereplő négy könyvfejezet (Dékány és Fendler, 1996; Fendler, Kotov, és Dékány, 1996; Dékány, Túri, Vankó, Juhász, Vértés és Burger, 1996; Dékány, 1996) megjelenéséből is kitűnik, különösen, ha arra is figyelünk, hogy a kötetek egyikét még szerkesztették is.

A nanorészecskék területén a tanszék publikációs tevékenysége is igen termékeny volt a kilencvenes években. Az agyaghordozós nanorészecskék előállításával és vizsgálatával kapcsolatban az együttműködő partnerekkel közösen számos cikk jelent meg. A különféle felületmódosított agyagásvány (pl. montmorillonit, hektorit, pilézett montmorillonit, hasított kaolinit) lamellák közti nanoreaktorokban a félvezető szulfid és oxid, valamint a ritkaföldfém nanorészecskék kialakulásának mechanizmusát, az ioncsere folyamatokat, a rétegek közti tér összetételének és a prekursor ionok határfelületi megoszlásának szerepét elemzik sok közleményben (pl. Dékány, Túri, Tombác és Fendler, 1995; Dékány, Túri, Szűcs és Király, 1998; Szűcs, Király, Berger és Dékány, 1998; Dékány, Túri, Galbács és Fendler, 1999; Beck, Horváth, Szűcs, Schay, Horváth, Zsoldos, Dékány és Gucci, 2000; Dékány, Szűcs, Mogyorósi és Király, 2000; Papp, Szűcs és Dékány, 2001). Értékes cikkek jelentek meg az adszorpció és a részecskeméret összefüggéséről, valamint a nanorészecskék méret-függő optikai tulajdonságairól, az előállítás során bekövetkező szerkezeti változásokról (pl. Dékány, Túri, Galbács és Fendler, 1999; Papp, Szűcs és Dékány, 2000; Németh és Dékány, 2000; Papp, Szűcs és Dékány, 2001). Vizsgálták a szilikát hordozóra rögzített Pd⁰ nanorészecskék katalizátorként történő alkalmazásának lehetőségeit, kidolgozták a minősítést a hidrogén ab- és adszorpció izotermák és mikrokalorimetriás adatok analízisével, feltárták a szilikáthordozós Pd⁰ nanorészecskék kitűnő katalitikus hatását a sztereo- és kötésszelektív hidrogénezésben (Király, Mastalir, Berger és Dékány, 1997; Szűcs, Király, Berger és Dékány, 1998; Király, Dékány, Mastalir és Bartók, 1996; Mastalir, Notheisz, Király, Bartók és Dékány, 1997; Mastalir, Király, Szöllösi és Bartók, 2000).



A alapkutási eredmények a szilikát hordozós Pd⁰, Pt⁰ katalizátorok előállításában, a hidrogénezési reakciókban bizonyított sztereo- és kötésszelektív hatásuk a gyakorlat számára is figyelemreméltóak. A szilikáthordozós félvezető nanorészecskék fotooxidációs hatásának kihasználása a gyakorlatban, alkalmazásuk a a környezetre káros szerves szennyező lebontására két bejelentett szabadalom tárgya (Dékány és Fendler, 2001; Dékány, Dombi, Farkas, Ilisz és Mogyorósi, 2001) A szilikáthordozós félvezető nanorészecskéket már használják a szennyező anyagok fotokatalitikus lebontásában, de ez a történet már a következő fejezet.

4. Az anyagtudomány és a környezetkémia összhangja

4.1. Környezetszennyező szénhidrogének és harcanyagok fotooxidációja

Dékány Imre és Fendler János együttműködése a félvezető oxid (ZnO, TiO₂) nanorészecskékkal kapcsolatos alapkutatásában igen hatékony szilikáthordozós fotokatalizátorok sikeres előállításához vezetett, amelyeket jelenleg már természetes körülmények között, kísérleti területeken próbálnak ki.

Környezetszennyező szénhidrogének és harcanyagok fotooxidációját a tanszéken kifejlesztett katalizátorok alkalmazásával laboratóriumi körülmények és természetes között vizsgálják. Különböző szénhidrogének (kőolaj, aszfaltén, gázolaj, kerozin) és szennyező szerves anyagok (fenol, nitrobenzol, tenzidek, foszforsav-észterek) adszorpciójának és fotokatalitikus lebonthatóságának vizsgálatában Dékány Imre vezetésével Patzkó Ágnes, Pernyeszi Tímea, Mogyorósi Károly, Németh József és Farkas András vesznek részt.

E témához kapcsolódik egy nemzetközi rendezvény (NSF-CNRS-OMFB Workshop on Environmental Chemistry, Mátrafüred, 1993.) Fendler János és Dékány Imre szervezésében, és egy, a tanszéken készült PhD értekezések közül legutóbb megvédett munka (Farkas András, 2001.).

A környezetszennyező szénhidrogének és harcanyagok fotooxidációjának vizsgálata két nagy projekt keretében folyik. A NATO által finanszírozott "Environmentally friendly photodestruction of hydrocarbon pollutants by semiconductor nanoparticles incorporated into clays" (SfP-972652, 1999-2001) projekt nemzetközi kooperációban, Fendler János kutatócsoportjával szoros együttműködésben valósul meg. A különböző szénhidrogén szennyezők laboratóriumi lebonthatóságára és a nyersolaj, valamint kőolaj-származék kiömlésekkel szennyezett kísérleti területeken a szerves anyagok lebomlására vonatkozó ütemezett vizsgálatokról és a kutatási eredményekről szigorú határidőkhöz kötött részjelentésekben számoltak be. A harcanyagok fotokatalitikus lebonthatóságát a Honvédelmi Minisztérium megbízásából "Fotokatalitikus mentesítés a vegyi- és környezetvédelemben" (97-9004, 2000-2001) című KK-szerződés keretében vizsgálják. A szennyező szerves anyagok adszorpciójával, heterogénkatalitikus lebontásával kapcsolatban, részint szabadalmi okok miatt, viszonylag kevés publikáció (pl. Dékány, Farkas, Regdon, Klumpp, Narres és Schwuger, 1996; Pernyeszi, Patzkó, Berkesi és Dékány, 1998; Farkas és Dékány, 2001) jelent meg.

4.2. Olajos vizek és vizes olajok: szennyezés és nyersolaj kitermelés

A tanszéken az olajos téma három évtizede, az organofil bentonit alapú fűrőiszap előállításával indult, az kőolajkitermelés során kialakuló összetett kolloid rendszerek stabilitásának, állapotváltozásainak vizsgálatával folytatódott, később pedig az "elvizesedő" termelvények kolloid destabilizálási problémáinak megoldása vált aktuálissá. Az olajos ügyek, a probléma felvetéstől, a kutató-feltáró és termelő üzemekkel való kapcsolattartáson keresztül, a frappáns megoldásokig Balázs János nevéhez kötődnek.

Az alapvetően gyakorlatfelé orientált kutatások számos érdekes elméleti problémát is felvettek és publikálható megoldásokat hoztak a szuszpenziók és kontrollált folyási tulajdonságú (limitált folyáshatárú, csekély hőmérséklet függést mutató, nagy sűrűségű, tixotrop) rendszerek előállítása, valamint a kőolaj-víz emulziók képződés, a spontán emulgeálódás és a paraffinkiválás mechanizmusának feltárása területén.

A tanszék e témához kötődő kapcsolatai elsősorban a MOL Rt. vezetői és fejlesztő mérnökei, Molnár Jenő (Nagykanizsa), Dormán József és Kosztin Béla (Szolnok), Valastyán Pál, Puskás Sándor és Hlatky Miklós (Algyő), de az ipari szakembereken kívül fontos volt az együttműködés az egyetemi, Hetényi Magdolna és Andor József (JATE, Szeged), és kutatóintézeti, Lakatos István (MTA Bányászati Kutató Intézet, Miskolc), kollegákkal.

Az olajos témában egy egyetemi doktori értekezés (Molnár Jenő, 1983) és egy PhD értekezés (Puskás Sándor, 1996) készült.

A saját szabadalom alapján gyártott organofil bentonitot (Tyotix) tartalmazó invert emulziós fűrőiszapok előállításáról, folyási tulajdonságaik optimalizálásáról és a magyarországi alkalmazásuk tapasztalatairól egy négy részes cikk sorozatot közöltek a Kőolaj és Földgáz szakfolyóiratban (Andor, Balázs, Dékány, Molnár, Szántó és Várkonyi, 1979;

Balázs, Berlinger, Molnár, Patzkó, Tóth és Várkonyi, 1980). Később ugyanebben a folyóiratban a kőolajtermelés során kialakuló kolloid rendszerekről, valamint a kolloid állapot és állapotváltozások jelentőségéről (Puskás, Hlatki, Balázs és Dékány, 1994), majd a paraffin kiválás és a spontán emulgeálódás összefüggéseiről (Puskás, Balázs, Haraszi, Túri és Dékány, 1997) írtak. A magyar nyelvű kémiai szakfolyóiratokban az emulzióképződésről (Felián, Balázs és Lakatos, 1985), valamint a paraffin kiválásról és emulzió stabilizáló hatásáról (Puskás, Müller, Balázs, Regdon, Patzkó és Dékány, 1993) megjelent közlemények mellett a kolloid- és felületi kémia elismert folyóiratában a nyersolaj-víz emulziók képződésének és kolloidstabilitásának új aspektusairól közölt cikkekre (Puskás, Balázs, Farkas, Regdon, Berkesi és Dékány, 1996) felfigyeltek a nemzetközi szakmai körök.



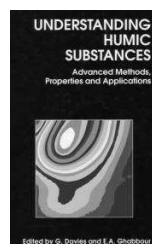
Az olajkutatás fűrésével, a kőolaj kitermeléssel és gyűjtéssel, a főgyűjtőkön az emulzióbontással, az olajjal szennyezett vizek tisztításával kapcsolatban a tanszék rengeteg KK szerződéses megbízást teljesített az elmúlt három évtizedben. A legtöbb megbízást a MOL Rt. Nagykanizsai, Szolnoki és Algyői Üzemeinek teljesítettünk, számos közös kutatás-fejlesztést végeztünk az OGIL és OLAJTERV (Budapest) mérnökeivel. Számos szabadalommal védett fűrészap előállítás (pl. Balázs, Patzkó, Szántó, Várkonyi, Halmos, Szabó, Molnár és Tasi, 1972; Balázs, Halmos, Molnár, Patzkó, Szabó, Szántó, Várkonyi és Tasi, 1984) és olajos szennyvíz tisztítási eljárást (pl. Szántó, Gilde, Várkonyi, Fülöp és Menyhárt, 1979; Menyhárt, Fülöp, Szántó, Gilde és Várkonyi, 1979) dolgoztak ki.

5. Humuszanyagok - Kölcsönhatás agyagásványokkal és oxidokkal

Napjainkra a humuszanyagok népszerűek lettek a környezeti kutatásokkal foglalkozók körében, tulajdonságaik vizsgálata, viselkedésük megértése egyértelműen fontossá vált, mivel a környezeti rendszerek legelterjedtebb, legnagyobb mennyiségben előforduló nem-élő szerves anyagai. Tanszékünkön a humuszanyagok vizsgálata három évtizedes múltra tekint vissza, a korábban szennyezéssel foglalkozó Sipos Sándor tanszékre kerülésével indultak meg, a főleg szennyezésből történő kinyeréssel kapcsolatos kutatások. A humuszanyagok asszociációs és kolloid tulajdonságainak vizsgálatát Szántó Ferenc kezdeményezte 1975-ben azzal, hogy már Buzágh is megmondta, hogy a talajok humusz komponensei érdekes kolloid tulajdonságokat mutatnak, érdemes foglalkozni ezzel a természetes anyagcsoporttal.

A humuszanyagok kolloid tulajdonságaival kapcsolatos kutatások a felületaktivitás, az asszociációs jelleg, a felületi disszociáció és komplexálás, a makroionok töltésállapot-függő konformációs állapota és stabilitása, valamint a kolloidállapotváltozások vizsgálatára terjedtek ki, főleg Tombáczi Etelka nevéhez fűződnek. Ebben a témában egyetlen egyetemi doktori értekezés készült (Tombáczi Etelka, 1977). A humuszanyagok vizes rendszerekben változatos kolloidállapotára, a körülmények változására érzékeny aggregációjára és az aggregátumok belső szerkezetére vonatkozó eredmények fontossá válását mi sem mutatja jobban, mint az ezekről írt könyvfejezetek (Tombáczi és Rice, 1999; Rice, Guetzihoff és Tombáczi, 2000; Rice, Tombáczi és Malekani, 2000) megjelenése az elmúlt években.

A huminsav és fém-humát oldatok vizsgálatáról a néhány magyar nyelvű (pl. Sipos, Kedves, Dékány, Deér, Meisel és Lakatos, 1974; Tombáczi, Sipos és Szántó, 1981) közlemény mellett szakmailag nagyon különböző folyóiratokban, mint pl. a Physical Review E és a Soil Science, és konferencia kötetekben angol nyelvű cikkek jelentek meg (pl. Tombáczi és Meleg, 1990; Tombáczi és Regdon, 1994; Ren, Tombáczi és Rice, 1996; Tombáczi, 1999).



A humuszanyagok környezeti szerepét tekintve, kölcsönhatásuk agyagásványokkal és oxidokkal, amelyekkel együtt fordulnak elő pl. a talajokban, a folyók és tavak vizeiben, sokkal érdekesebb terület, mint a környezeti rendszerek egy-egy kiragadott komponensének, akár az vizes agyagásványszuszpenzióknak, amelyekkel már az 1. pontban foglalkoztunk, vagy akár az utóbb tárgyalt huminsav oldatoknak a vizsgálata. Ezért a humuszanyagok ásványi felületeken való felhalmozódásával, a felületmódosító hatásukkal, a vizes oxidszuszpenziókkal, a felületi töltésállapot jellemzésével, a huminsavak és kis molekulájú aromás oxikarbonsavak felületi komplexálásával, elektrosztatikus és sztérikus stabilizáló hatásukkal oxid- és agyagásványszuszpenziókban, az egyszerű és összetett modell és természetes vizes diszperziók kolloidstabilitásával kapcsolatos kutatások a hetvenes évek közepétől párhuzamosan folytak, Szántó Ferenc, Gilde Ferencné, Tombác Etelka és később Szekeres Márta részvételével.

A humuszanyagokat és agyagásvány, valamint oxid részecskéket tartalmazó összetett vizes rendszerek kutatási területen szerteágazó kül- és belföldi kapcsolatok alakultak ki. A hazaiakkal kezdve a felsorolást, korábban főleg a huminsavas kutatásokhoz kapcsolódóan, Lakatos Béla és Korbuly Judit (Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest), később a talajtani vonatkozások miatt Filep György (Debreceni Agrártudományi Egyetem, Debrecen), Stefanovits Pál és Micheli Erika (Gödöllői Agrártudományi Egyetem, Gödöllő), legújabban már a légköri aeroszolokban is kimutatott humusz-szerű szerves anyagokhoz kötődően Gelencsér András és Kiss Gyula (MTA Léggörkémiai Kutatócsoport, Veszprémi Egyetem, Veszprém). A legrégebb huminsavas külföldi kapcsolat N. Senesi (Bari, Olaszország), később sikeres együttműködés indult J.A. Rice (SDSU, Brookings, USA) és C.T. Johnston (Purdue University, West Lafayette, USA) és legújabban M. DeNobili (Udine, Olaszország), E.Ghabbour és J. Davis (Barnett Institute, Northeastern University, Boston, USA) professzorokkal. Országok közötti együttműködést támogató projekt (OMFB TÉT) keretében folyt közös kutatás H.D. Narres és E. Klumpp (KFA Jülich, Németország) részvételével. Vizes kolloidrendszerek, elsősorban oxidok viselkedésével, a felületi töltés állapottal és modellezésével kapcsolatban régóta rendszeresek a diszkussziók L. Koopal (Wageningen Agricultural University, Hollandia), később M. Borkovec (University of Geneva, Switzerland) és legújabban N. Kállay (Zagreb, Horvátország) professzorokkal.

A humuszanyagok környezeti rendszerekkel releváns kölcsönhatásával kapcsolatban a tanszéken egy kandidátusi értekezés készült (Tombác Etelka, 1987), és egy könyvfejezet jelent meg (Tombác, Gilde, Ábrahám és Szántó, 1988.).

A humuszanyagok és agyagásványok (elsősorban monokationos montmorillonitok), valamint oxidok (aluminium- és vasoxidok) közötti kölcsönhatás vizsgálatáról, főleg a pH és ionerősség felületi töltést és részecske kölcsönhatást, aggregációs-konformációs állapotot befolyásoló hatását elemző számos publikáció jelent meg az elmúlt két évtizedben. Mivel már a tiszta huminsav oldatokban is összetett folyamatok játszódnak le a pH és ionerősség változásával, ami a szilárd részecskék jelenlétében a felületi és homogénfázisú komplexálással tovább bonyolódik, kis molekulájú aromás oxikarbonsavak (szalicil- és galluszsav) kölcsönhatását montmorillonittal és aluminium-oxiddal párhuzamosan tanulmányoztuk (pl. Tombác, Gilde és Szántó, 1984; Szekeres, Tombác, Ferencz és Dékány, 1998). Az adszorpciós rendszerekben, az agyagásványokat és oxidokat tartalmazó huminsav oldatokban a részecskék lokális elektrosztatikus tere által befolyásolt felületi komplexképződés mellett valószínű homo- és heterokoagulációs folyamatokat elemeztük (pl. Tombác, Ábrahám és Szántó, 1990; Tombác, Dobos, Szekeres, Narres, Klumpp és Dékány, 2000). A bonyolult mechanizmus értelmezéséhez elengedhetetlen volt az oxidok pH- és ionerősség-függő felületi töltés kialakulásának korrekt mérése és modellezése (pl. Tombác és Szekeres, 2001). A huminsavak és kis molekulájú analogonjaik ásványi felületeket módosító



hatását és befolyásukat az ásványi részecskék aggregációjára a természetes rendszerekhez közelítő modell rendszerekben vizsgáltuk és bizonyítottuk a polifunkciós aromás karbonsavak kis mennyiségének alapvető elektrosztatikus és szterikus stabilizáló hatását, ami a felszíni vizekben és talajokban a természetes szerves anyagok (NOM, DOM és SOM) jelenlétében tapasztalt kolloid stabilizáló hatást is értelmezi (pl. Tombác, Filipcsei, Szekeres és Gingl, 1999; Tombác, Szekeres, Baranyi és Micheli, 1998).

Ezek az alapkutatói eredmények jól hasznosíthatók az adott körülmények között kialakult (pl. szikes, podzolos, erodeált) talajszerkezet magyarázatánál, a kerámia szuszpenziók folyási tulajdonságainak szabályozásánál, a víztisztításban (pl. az ivóvízforrásként használt humuszos vizeknél). A vizes oxiduszuszpenziók tanulmányozása során nyert tapasztalatokat számos KK-szerződésben hasznosítottuk az elmúlt évtizedekben, így pl. a vizes festék- (Budalakk) és fényporsuszuszpenziók (Tunggram, GE Lighting) tulajdonságainak optimalizálásával kapcsolatos munkákban.

Köszönetnyilvánítás: Köszönöm a kollegák önzetlen segítségét a tanszék elmúlt 35 évnek áttekintésben, az összegyűlt tengernyi anyag tényeinek (az általam jellemzőnek vélt felépítés szerinti) válogatásában. Hálás vagyok Patzkó Ágnesnek, a Szántó-hagyaték gondozójának, hogy a régi poros iratokat, a több évtizedes közlemények, szabadalmak eredeti példányait rendelkezésemre bocsátotta, az emlékezés adatait pontosította.

Irodalomjegyzék:

- Andor J., Balázs J., Dékány I., Molnár J., Szántó F., Várkonyi B.: A magyarországi invert emulziós fűróiszapok előállításával és alkalmazásával kapcsolatos kutatások tapasztalatai (1-2.rész). Kőolaj és Földgáz, 12., 33-37, 1979., 12, 69-74, 1979.
- Balázs János: Nátrium-karbonát hatása a bentonit frakciók ioncserélőképességére, Egyetemi doktori disszertáció, Szeged, 1964.
- Balázs J., Berlinger H., Molnár J., Patzkó Á., Tóth A., Várkonyi B.: A magyarországi invert emulziós fűróiszapok előállításával és alkalmazásával kapcsolatos kutatások tapasztalatai (3-4. rész). Kőolaj és Földgáz, 13(113), 11. 289-292, 1980., 13(113), 11. 344-348, 1980.
- Balázs J., Dékány I., Fülöp J., Menyhárt Jné, Patzkó Á., Szántó Fné, Várkonyi B.: Eljárás lipofil bentonit előállítására. Magyar Szabadalom 199 348 1989.
- Balázs J., Patzkó Á., Szántó F., Várkonyi B., Halmos M., Szabó J., Molnár J., Tasi L.: Fehér olajbázisú és /vagy invert emulziós fűróiszap, valamint eljárás azok előállítására. Magyar 167 060, 1972. Csehszlovák 180 014, 1974. Lengyel 98 543, 1974. Román 70 838, 1974. NDK 113 787, 1975. Bolgár 26 001, 1979.
- Balázs J., Halmos M., Molnár J., Patzkó Á., Szabó J., Szántó F., Várkonyi B., Tasi L.: Invert emulziós fűróiszap és eljárás annak előállítására. Szovjetunió Szabadalom 1.069 630. 1984.
- Beck, A., A.Horváth, A.Szűcs, Z.Schay, E.Horváth, Z.Zsoldos, I.Dékány, L.Guczi: Pd nanoparticles prepared by "controlled colloidal synthesis" in solid/liquid interfacial layer on silica. Catalysis Letters 65, 33-42, 2000.
- Berger F.: Multimolekulás adszorpciós rétegek szerkezete, termodinamikája és szerepe a kolloid stabilitásban, PhD értekezés, Szeged, 1999.
- Buzágh A., Szántó F.: Nátriummagyagásványok potenciometrikus titrálásáról, Hidrogénmontmorillonit peptizálása alkálilhidroxiddal. Magyar Kémiai Folyóirat 66. 13-16, 16-20. 1960.
- Buzágh A., Szántó F.: Die Fraktionierung und sedimentierende Analyse von Bentonitsuspensionen. Ann. Univ. Sci. Budapestiensis, Sec. Chem. III. 85-106. 1961.

- Csonka L., Soha I., Szántó F., Várkonyi B., Rapp T.: Eljárás organofil agyagféleségek előállítására, Magyar Szabadalom 145 884. 1959.
- Csonka L., Havelka J., Köllner K., Meggyesi F., Rapp T., Szántó F., Szilágyi Gy., Várkonyi B.: Hidrogén-organofil agyagféleségek és eljárások ezek előállítására. Magyar Szabadalom, 154 939, 1968.
- Dékány I., F. Szántó, L.G. Nagy, Gy. Fóti: Adsorption of liquid mixtures on bentonite and organophilic bentonite, *J. Colloid Interface Sci.* 50, 265-271, 1975.
- Dékány, I., L.G. Nagy, and G. Schay: Effect of surface modification on solid-liquid interfacial adsorption of mixtures, *J. Colloid Interface Sci.*, 66, 197-199. 1978.
- Dékány Imre: Természetes és módosított felületű (organofil) agyagásványok elegyadszorpciós tulajdonságai, Kandidátusi értekezés, Szeged, 1979.
- Dékány, I., F. Szántó, L.G. Nagy, G. Schay: Sorption and immersional wetting properties of palygorskite and its hexadecylpyridinium derivatives, *J. Colloid Interface Sci.* 93, 151-161, 1983.
- Dékány, I., F.Szántó, A.Weiss and G.Lagaly: Interlamellar liquid sorption on hydrophobic silicates, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*89, 62-67, 1985.
- Dékány Imre: Folyadékadszorpció és immerziós nedvesedés módosított felületű rétegszilikátokon, Akadémiai doktori értekezés, Szeged, 1989.
- Dékány I.: Folyadékadszorpció és immerziós nedvesedés hidrofil/hidrofób felületeken. A kémia újabb eredményei sorozat 76. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1993.
- Dékány I., L.Túri, E.Tombácz, J.Fendler: Preparation of size-quantized CdS and ZnS particles in nanophase reactors provided by binary liquids adsorbed at layered silicates, *Langmuir*, 11, 2285-2292, 1995.
- Dékány I.: Adsorption and immersional wetting on hydrophilic and hydrophobic silicates. Ch.3.9, In: Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents "Studies in Surface Science and Catalysis" Vol 99. (A.Dabrowski, V.A.Tertykh, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1996. pp. 879-897.
- Dékány I., J.H. Fendler: Preparation of CdS and ZnS particles in nanophase reactors provided by binary liquids adsorbed at layered clay and spherical silica particle surfaces. In: "Fine Particles Science and Technology, From micro to nanoparticles" NATO ASI Series, (Ed. E.Pelizetti) Kluwer, 1996. pp.443-455.
- Dékány I.: Preparation of nanoparticles in the interfacial layer of solid supports. In: Nanoparticles in Solids and Solutions, NATO ASI Series Vol.18. (Ed.:J.H.Fendler and I.Dékány) Kluwer, 1996. pp. 293-322.
- Dékány I., L.Túri, Gy.Vankó, G.Juhász, A.Vértes, K.Burger: Preparation and characterisation of FeS and Fe₂O₃ nanoparticles on silica and silicate supports. In: Nanoparticles in Solids and Solutions, NATO ASI Series Vol.18. (Ed.:J.H.Fendler and I.Dékány) Kluwer, 1996. pp. 555-568.
- Dékány I., A.Farkas, I.Regdon, E.Klumpp, H.D.Narres, M.J.Schwuger: Adsorption of nitrobenzene and n-pentanol from aqueous solution on hydrophilic and hydrophobic clay minerals. *Colloid Polymer Sci.*, 274, 981-988, 1996.
- Dékány I.: Solid/liquid interaction on hydrophilic/hydrophobic adsorbents:sorption, microcalorimetric and SAXS experiments. In: NATO ASI Series C. Vol. 491. "Physical adsorption: Experiment,Theory and applications" (Ed.:J.Fraissard, C. W.Conner, Eds.) Kluwer, Dordrecht, 1997. pp. 369-406.
- Dékány I., L.Túri, A.Szűcs, Z.Király: Preparation of semiconductor and transition metal nanoparticles on colloidal solid supports, *Colloids Surfaces A*, 141(3), 405-417, 1998.
- Dékány I., L.Túri, G.Galbács, J.H.Fendler: Cadmium ion adsorption controls the growth of CdS nanoparticles on layered montmorillonite and calumit surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 213, 584-591. 1999.

- Dékány I., L.Túri, G.Galbács, J.H.Fendler: Cadmium ion adsorption controls the growth of CdS nanoparticles on layered montmorillonite and calumit surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 213, 584-591.1999.
- Dékány I., A.Szűcs, K.Mogyorósi, Z.Király: Liquid sorption and nanoparticle intercalation in layer structured materials. *Molecular Crystals Liquid Crystals* 341, 363-368, 2000.
- Dékány I.: Microcalorimetric control of liquid sorption on hydrophilic/hydrophobic surfaces in nonaqueous dispersion. In "Thermal Behavior of Dispersed Systems", N.Garti, Ed., Chapter 9, pp. 357-412, Marcel Dekker Inc., New York 2000.
- Dékány, V. Seefeld and G. Lagaly: Time-dependent changes of adsorption and wetting properties of pillared montmorillonites. *Clay Minerals*, 35, 763-769, 2000.
- Dékány Imre, J.H.Fendler: Környezetre káros anyagok és szénhidrogén származékok környezetbarát fotooxidációs lebontása agyagásványokkal stabilizált titán-dioxid és cink-oxid nanoszerkezetű anyagokkal. *Magyar Szabadság* (bejelentés alatt), 2001.
- Dékány Imre, Dombi András, Farkas András, Ilisz István, Mogyorósi Károly: Eljárás vizek szerves szennyezőinek fotooxidációs lebontására organofil bentonit alkalmazásával. *Magyar Szabadság* (bejelentés alatt), 2001.
- Engelhardt T., N.Schall, P.Sellmayr, H.Coutelle, I.Dékány, Á.Patzkó: Verbundmaterial mit Polymermatrix und anionisch interkalierten schichtförmigen Doppelhydroxiden. Composite material with a polymer matrix and anionically intercalated stratified double hydroxides. *Német Szabadság* 198 36 580.2 2000. EU közzététel 2000.02.24.
- Farkas András Attila: Környezetszennyező szerves anyagok adszorpciója hidrofíl/hidrofób rétegszilikátokon és fotokatalitikus lebontásuk TiO₂ szuszpenziókban, PhD értekezés, Szeged, 2001.
- Farkas A., Dékány I.: Interlamellar adsorption of organic pollutants in hydrophobic montmorillonite, *Colloid Polym. Sci.* 279, 981-467, 2001.
- Felián B., Balázs J., Lakatos I.: Kőolaj-víz rendszerek emulzióképződésének vizsgálata laboratóriumi körülmények között, *Magyar Kémikusok Lapja* 40. 378-385, 1985.
- Fendler J.H., N. Kotov, I. Dékány: Self assembly of nanostructured semiconductor films. In: "Fine Particles Science and Technology, From micro to nanoparticles" NATO ASI Series, (Ed. E.Pelizetti) Kluwer, 1996. pp. 557-577.
- Gilde Ferencné Farkas Mária: A montmorillonit kationcserélő képessége és elektrokémiai sajátosságai, Egyetemi doktori disszertáció, 1964.
- Gildéné-Farkas M., Szántó F.: Kaolinit szuszpenziók ülepedési és reológiai sajátosságai, *Földtani Kutatás*, 21, 51-54. 1976.
- Haraszi T.: Elektromágneses hullámok szóródása kolloid diszperz rendszereken: Stabilitás és önrendeződés, PhD értekezés, Szeged, 1999.
- Király Zoltán: Korlátozottan elegyedő folyadékpárok adszorpció csereegyensúlya apoláris adszorbenseken, Egyetemi doktori értekezés, Szeged, 1988.
- Király Zoltán: Korlátozottan elegyedő alkohol víz folyadékpárok adszorpciója szilárd felületen. Kandidátusi értekezés, Kandidátusi értekezés, Szeged, 1993.
- Király Z., I. Dékány, L.G. Nagy: Thermodynamic formulation of adsorption phenomena at the solid/solution interface a practical approach. *Colloids Surfaces A*, 71, 287-292 1993.
- Király Z., L.Túri, I.Dékány, K.Bean, B.Vincent: Van der Waals attraction between Stöber silica particles in a binary solvent system. *Colloid Polymer Sci.*, 274, 779-787, 1996.
- Király Z., I.Dékány, Á.Mastalir and M.Bartók: In situ generation of palladium nanoparticles in smectite clays. *J. Catalysis* 161, 401-408. 1996.
- Király Z., Á.Mastalir, F.Berger, I.Dékány: Sorption and microcalorimetric investigation of Pd/hydrogen interaction on palladium-graphimete intercalation catalyst. *Langmuir*, 13, 465-468, 1997.

- Király Z.: Calorimetric Methods for the Study of Adsorption of Surfactants at Solid/Solution Interfaces. In "Thermal Behavior of Dispersed Systems", N.Garti, Ed., Chapter 9, pp. 335-356, Marcel Dekker Inc., New York, 2000.
- Marosi Tibor: A folyadékadszorpciós kiszorítás termodinamikája hidrofobizált szilárd felületeken, Egyetemi doktori értekezés, Szeged, 1991.
- Mastalir Á., F.Notheisz, Z.Király, M.Bartók, I.Dékány: Novel Clay Intercalated Metal Catalysts: Study of the Hydrogenation of Styrene and 1-Octene on Clay Intercalated Pd Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 108, 477-484 1997.
- Mastalir Á., Z.Király, Gy.Szöllösi, M.Bartók: Preparation of organophilic Pd-montmorillonite, an efficient catalyst in alkyne semihydrogenation, *J. Catalysis* 194, 146-152, 2000.
- Menyhárt Jné, Fülöp J., Szántó F., Gilde Fné, Várkonyi B.: Eljárás szennyvíz fémion- és olajtartalmának együttes leválasztására. *Magyar* 179 519, 1979.
- Molnár Jenő: Emulziók és szuszpenziók vizsgálata olajipari felhasználás szempontjából, Egyetemi doktori értekezés Szeged, 1983.
- Németh J., I.Dékány: The effect of nanoparticle growth on rheological properties of silica and silicate dispersions, *Colloid Polym. Sci.* 278, 211-219, 2000.
- Papp Sz., Szűcs A., Dékány I.: Preparation of Pd0 nanoparticles stabilized by polymers and layered silicate, *Appl. Clay Sci.*, 19. 155-172. 2000.
- Papp Sz., Szűcs A., Dékány I.: Colloid synthesis of monodisperse Pd nanoparticles in layered silicates, *Solid State Ionics* 141-142, 169-176. 2001.
- Patzkó Ágnes: A kvarc adhéziója szerves folyadékokban, Egyetemi doktori értekezés, Szeged, 1968.
- Patzkó Á., Szántó F.: The adsorption of cationic active surfactants on clay minerals and the examination of organocomplexes, 5th Meeting of the European Clay Groups, Charles University, Prague, 1983. p. 563-567.
- Patzkó Á., I. Dékány: Ion exchange and molecular adsorption of a cationic surfactant on clay minerals. *Colloids Surfaces A*, 71, 299-307 1993.
- Pernyeszi T., Á.Patzkó, O.Berkési, I.Dékány: Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks. *Colloids Surfaces A*, 137, 373-384, 1998.
- Puskás S., Müller J., Balázs J., Regdon I., Patzkó Á., Dékány I.: A paraffinkiválás komponenseinek hatása a nyersolaj emulziók stabilitására. *Kémiai Közlemények*, 76. 225-233 1993.
- Puskás S., Hlatki M., Balázs J., Dékány I.: A kolloid állapot jelentősége a kőolajtermelésben I. *Kőolaj és Földgáz* 27. 148-152 1994.
- Puskás S., J.Balázs, A.Farkas, I.Regdon, O.Berkési, I.Dékány: The significance of colloidal hydrocarbons in crude oil production Part I. New aspects of the stability and rheological properties of water-crude oil emulsions. *Colloids Surfaces A*, 113, 279-293, 1996.
- Puskás Sándor: Paraffinos kiválások határfelületi és kolloidkémiai tulajdonságainak szerepe a kőolajemulziók szerkezetképzésében, PhD értekezés, Szeged, 1996.
- Puskás S., J.Balázs, T.Haraszti, L.Túri, I.Dékány: The influence of paraffinic deposits and their fractions on the stability of crude oil emulsions. *Kőolaj és Földgáz*, 30(7), 161-164, 1997.
- Regdon I., Z.Király, I.Dékány, G.Lagaly: Adsorption of I-butanol from water on modified silicate surfaces, *Colloid Polym. Sci.*, 272. 1129-1135. 1994.
- Regdon Ibolya: Az adszorpciós réteg szerkezete és tulajdonságai hidrofil/hidrofób felületeken, Kandidátusi értekezés, Szeged, 1997.
- Ren S.Z., E.Tombácz, J.A.Rice: Dynamic light scattering from power-law polydisperse fractals: Application of dynamic scaling to humic acid. *Physical Review E*, 53, 2980-2983, 1996.

- Rice J.A., T. Guetzloff, E. Tombácz: Investigation of humic materials aggregation with scattering methods, in: Humic substances, Versatile Components of Plants, Soil and Water (Eds. E.A.Ghabbour, G.Davies), RSC, Cambridge, pp. 135-141, 2000.
- Rice J.A., E. Tombácz, K. Malekani: Application of light and X-ray scattering to characterize the fractal properties of soil organic matter. pp.161-174. In: Fractals in Soil Science (Ya.Y. Pachepsky, J.W. Crawford, W.J. Rawls Eds.) Elsevier, Amsterdam, 2000.
- Sipos S., Kedves E., Dékány I., Deér A., Meisel I., Lakatos B.: Biopolimer-fémkomplex rendszerek. *Agrokémia és Talajtan* 23, 3-4. 313-334, 1974.
- Szántó F., Várkonyi B., Csonka L., Szerecz J.: Organofil bentonitok előállítása és ipari felhasználása, *Magyar Kémikusok Lapja*, 14. 386-390. 1959.
- Szántó Ferenc: Bentonit szuszpenziók állandóságáról és frakcionálásáról, Kandidátusi értekezés, 1960.
- Szántó F., I. Náray-Szabó, M.Gilde-Farkas: Wirkung der Natriumkarbonat-Behandlung von Bentonit auf das Auftreten der Basisflächen-Linie des Montmorillonits. *Kolloid Zeitschrift*, 190. 123-126. 1963.
- Szántó F., Várkonyi B., Balázs J.: Nemvizes közegű szuszpenziók. A kémia újabb eredményei 5. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 131-191. 1971.
- Szántó F., F.D. Ovcsarenko, J. Balázs, A. Patzkó, N.S. Djacsenko: Vlijanyije peptizácii na szvojsztva organofilnovo bentonita, fiziko-himicesznaja mechanika i liofilnoszty diszpersznüh szisztem, Diszpersznüje szisztemü v burenij, Kiev, 12-14. 1975.
- Szántó Ferenc: Strukturált szuszpenziók üledései és reológiai tulajdonságai különös tekintettel az agyagásványokra, Akadémiai doktori értekezés, Szeged, 1977.
- Szántó F., Gilde Fné, Várkonyi B., Fülöp J., Menyhárt Jné: Eljárás olajtartalmú, illetve egyéb ipari szennyvizek tisztítására. *Magyar Szabadalom*, 179 521, 1979.
- Szántó Ferenc: Kolloidkémiai és reológiai alapismeretek. 1.4.4. fejezet, Szilikátipari kézikönyv (Főszerk. Tamás F.) Műszaki, Budapest. 1982.
- Szántó F., I. Dékány, Á. Patzkó, B.Várkonyi: Wetting, swelling and sediment volumes of organophilic clay, *Colloids and Surfaces*, 18, 359-371, 1986.
- Szekeres Márta: Tenzidoldatok adszorpciója szilárd-folyadék határfelületen, Egyetemi doktori értekezés, Szeged, 1984.
- Szekeres M., E.Tombácz, K.Ferencz and I.Dékány: Adsorption of salicylate on alumina surfaces, *Colloids and Surfaces A.*, 141, 319-325. 1998.
- Szűcs A., Z.Király, F.Berger, I.Dékány: Preparation and hydrogen sorption of Pd-nanoparticles on Al₂O₃-pillared clays. *Colloids Surfaces A*, 139, 109-118, 1998.
- Szűcs A.: Szilárd/folyadék határfelületen előállított palládium nanorészecskék tulajdonságai, PhD értekezés, Szeged, 2001.
- Tokár I., Lathwesenné Sz.K., Vrabély E., Szántó F., Balázs J., Dékány I., Várkonyi B., Toman L., Sántha L.: Öntödei forma - és /vagy magbevonó kompozíciók és eljárás azok előállítására. *Magyar Szabadalom* 183 135, 1980.
- Tombácz Etelka, Csákiné: Huminsavak és alkálifém-humátok kolloidkémiai sajátosságainak vizsgálata, Egyetemi doktori értekezés, Szeged, 1977.
- Tombácz,E., Sipos,S. Szántó,F.: Huminanyagok kapilláraktivitása és asszociációs jellemzői, *Agrokémia és Talajtan*, 30, 365-380, 1981.
- Tombácz E., M.Gilde, F.Szántó: The effects of Na-salicylate and Na-humate on the stability and rheological properties of Na-montmorillonite suspensions, *Acta Phys. et Chem. Szeged*, 30, 165-174, 1984.
- Tombácz Etelka: Anionos vegyületek kölcsönhatása montmorillonittal, Kandidátusi értekezés, Szeged, 1987.

- Tombácz E., M.Gilde, I.Ábrahám, F.Szántó: Interaction of humic acid and humate with montmorillonite: adsorption and/or coaggregation, Materials Science Forum, Trans. Techn. Publ.. Zürich, Vols. 25-26. 505-508, 1988.
- Tombácz E., J. Balázs, J. Lakatos F. Szántó: Influence of the exchangeable cations on stability and rheological properties of montmorillonite suspensions, J. Colloid and Polymer Sci. 267, 1016-1025 1989.
- Tombácz, E., Ábrahám, I., Gilde, M. and Szántó, F.: Surface dissociation equilibrium and dispersion stability in aqueous montmorillonite suspensions, Proc. 5th Conference on Colloid Chemistry, Balatonfüred, 4-7 October, 1988 (Editors: É.Kiss and J.Pintér) L.Eötvös University, Budapest, 1990, p.279-282.
- Tombácz E., I. Ábrahám, M.Gilde, F.Szántó: The pH-dependent colloidal stability of aqueous montmorillonite suspensions. Colloids Surfaces, 49, 71-80, 1990.
- Tombácz E., I.Ábrahám, F.Szántó: The possibility of heterocoagulation between montmorillonite and humic substances. Appl. Clay Sci., 5, 265-270, 1990.
- Tombácz E., E.Meleg: A theoretical explanation of the aggregation of humic substances as a function of pH and electrolyte concentration. Org. Geochem., 15(4), 375-381, 1990.
- Tombácz E., B. Horváth, I. Ábrahám: Compressin study on lamellar particles dispersed in electrolyte solutions. Colloids Surfaces A, 71, 277-286 p. 1993.
- Tombácz E. and I.Regdon: Humic substances as various colloidal systems, in: Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health (Eds. N.Senesi, T.M.Miano), Elsevier, Amsterdam, 1994, pp. 139-144.
- Tombácz E., M.Szekeres, L.Baranyi, E.Micheli: Surface modification of clay minerals by organic polyions. Colloids Surfaces A, 141, 379-384, 1998.
- Tombácz E., J.A. Rice: Changes of colloidal state in aqueous systems of humic acids, In: Understanding Humic substances, Advanced Methods, Properties and Applications (Eds. E.A.Ghabbour, G.Davies), RSC, Cambridge, 1999. pp. 69-78.
- Tombácz E., G.Filipcsei, M.Szekeres, Z.Gingl: Particle aggregation in complex aquatic systems. Colloids Surfaces A, 151, 233-244, 1999.
- Tombácz E.: Colloidal properties of humic acids and spontaneous changes of their colloidal state under variable solution conditions. Soil Science, 164, 814-824, 1999.
- Tombácz E., Á. Dobos, M. Szekeres, H. D. Narres, E. Klumpp, I. Dékány: Effect of pH and ionic strength on the interaction of humic acid with aluminum oxide, Colloid Polym. Sci., 278(4), 337-345, 2000.
- Tombácz E., M. Szekeres: Interfacial acid-base reactions of aluminum oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions. 1. Potentiometric study on the effect of impurity and dissolution of solid phase, 2. Calorimetric study on ionization of surface sites, Langmuir, 17, 1411-1419., 1420-1425. 2001.
- Várkonyi Bernát: A montmorillonitok üledéktérfogata szerves folyadékokban, Egyetemi doktori értekezés, Szeged, 1961.
- Várkonyi Bernáth: A vizes és nemvizes közegű szuszpenziók üledéktérfogata, Kandidátusi értekezés, 1990.
- Vasvári Gné, Szántó F., Várkonyi B., Dienes L.: Eljárás italok, főként borok derítésére és stabilizálására alkalmas bentonit előállítására. Szabadalmak: Magyar 162 012, 1972. Görög 46 094, 1972. Olasz 976 383, 1974. Portugál 57 976, 1974. Spanyol 404 141, 1974. Osztrák: 325 580, 1975. Szovjet 528 862, 1976. Lengyel 89 016, 1977. Francia 7. 221 859, 1978.
- Zsednai Ágnes: Elegyadszorpciós csereegyensúlyok különböző felületi tulajdonságú szorbenseken, Egyetemi doktori értekezés, Szeged, 1984.