

Instytut Nauk Geologicznych PAN

Ośrodek Badawczy w Krakowie

Ul. Senacka 1, 31-002 Kraków

## **RECENZJA**

rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Maziarz pt.

„Minerały warstwowe dotowane nanocząstkami zawierającymi żelazo o właściwościach redukcyjnych i magnetycznych do usuwania i separacji wybranych jonów nieorganicznych”.

wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku Akademii Górniczo-Hutniczej im.

Stanisława Staszica, zgodnie z dokumentami z dnia 5 i 11 maja 2020r.

### **Forma pracy doktorskiej**

Praca doktorska wykonana została pod opieką dr hab. inż. Jakuba Matusika na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Rozprawa stanowi zbiór trzech artykułów opublikowanych w roku 2019 przez Doktorantkę i Jej promotora w wysokoimpaktowych czasopismach o światowym zasięgu z zakresu inżynierii chemicznej i chemii środowiska:

Maziarz P., Matusik J., Leiviskä T., Strączek T., Kapusta C., Woch W. M., Tokarz W., Górniak K. (2019)

Toward highly effective and easily separable halloysite-containing adsorbents: The effect of iron oxide particles impregnation and new insight into As(V) removal mechanisms. Separation and Purification Technology, 210, 390-401.

Maziarz P., Matusik J., Strączek T., Kapusta C., Woch M.W., Tokarz W., Radziszewska A., Leiviskä T.

(2019) Highly effective magnet-responsive LDH-Fe oxide composite adsorbents for As(V) removal.

Chemical Engineering Journal, 362, 207-216.

Maziarz P., Matusik J., Radziszewska A. (2019) Halloysite/zero-valent iron nanocomposites for removal of Pb(II)/Cd(II) and As(V)/Cr(VI): Competitive effects, regeneration possibilities and mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103507.

Wszystkie trzy artykuły składające się na rozprawę są wieloautorskie, a Pani mgr. inż. Paulina Maziarz jest w nich pierwszym autorem oraz autorem do korespondencji. Według załączonych deklaracji autorów publikacji, wkład Doktorantki w powstanie publikacji jest dominujący i został oceniony na 60, 60 i 65% kolejno w artykułach cyklu. Doktorantka spełniła zatem oczekiwania wiodącej roli w wymienionych pracach wieloautorskich składających się na rozprawę doktorską. Poza artykułami stanowiącymi cykl publikacji, rozprawa została opatrzona 17-stronicowym streszczeniem w języku polskim oraz analogicznym streszczeniem w języku angielskim.

### **Ocena ogólna Rozprawy**

Cykl publikacji dotyczy nanocząstek tlenków żelaza (FeOx) i żelaza zero-wartościowego (Fe<sup>0</sup>) wytrąconych na powierzchniach minerałów warstwowych: haloizytu oraz hydrotalkitu. Utworzone w ten sposób kompozyty nanohybrydowe zostały szczegółowo scharakteryzowane i przetestowane pod kątem ich użyteczności dla usuwania jonów niektórych metali oraz arsenu z wód.

W „komentarzu autorskim” / „author’s comments” będącym de facto streszczeniem publikacji wraz z szerokim wprowadzeniem autorka w przejrzysty sposób pokazuje zakres badań i wspólny mianownik dla poszczególnych publikacji i tematów. W jasny sposób zaprezentowane są oznaczenia próbek i eksperymentów, w spójny sposób używane w trzech publikacjach cyklu. Na wyróżnienie zasługują bardzo dobrze przemyślane i świetnie przedstawione abstrakty graficzne.

Używając podobnych metod charakteryzacji materiałów i ich właściwości sorpcji-desorpcji Autorka konsekwentnie prezentuje procedury syntezy kompozytów na bazie materiału ilastego naturalnego (halloizyt-kaolinit z Dunina) lub zsyntetyzowanego przez Nią wcześniej (hydrotalkit). Zarówno haloizyt jak i hydrotalkit stanowią podłoże dla cząstek żelaza lub tlenków żelaza wprowadzanych do kompozytu w dwóch, takich samych stosunkach ilościowych: 10 i 25% wagowych Fe

ekwiwalentu materiału ilastego. Niestety, Doktorantka nie wyjaśnia, dlaczego akurat te dwie wartości zostały przez Nią wybrane. Zarówno pierwotnie uzyskane kompozyty, jak i po ich „kalcynacji” (czyli wygrzewaniu w atmosferze utleniającej w temp. 300°C) zostały scharakteryzowane metodami dyfraktometrii rentgenowskiej, spektroskopii podczerwieni, elektronowej mikroskopii skaningowej oraz spektroskopii Mössbauera. W niektórych przypadkach użyto także analizy termicznej. Właściwości powierzchniowe próbki analizowane były klasyczną metodą adsorpcji azotu w warunkach podkrytycznych. Ciekawym aspektem były pomiary właściwości magnetycznych próbek.

Po mimo użycia szerokiego spektrum metod charakteryzacji materiałów, interpretacja wyników nie jest spójna i poparta faktograficznie. Zdecydowanie brakuje jakiegokolwiek opisu ilościowego widm spektroskopii Mössbauera (quadrupole splitting, isomer shift). A szkoda, bo najwyższej klasy specjaliści od tego typu analizy znajdują się w gronie autorów publikacji. Charakterystyka materiałów przy użyciu spektroskopii podczerwieni została potraktowana wyjątkowo podrzędnie. Generalnie, czytelnik ma niedosyt pogłębionej i spójnej interpretacji danych pochodzących z analiz materiału, które Autorka niekiedy wiąże ze sobą jakościowo, ale nigdy ilościowo.

Po jakości i ilości studiów sorpcji i desorpcji widac wyraźnie, iż jest to główna domena wiedzy i doświadczenia Doktorantki. Publikacje przedstawiają niezwykle solidny warsztat metodologiczny w tym zakresie pokazany klasycznymi procedurami eksperymentalnymi i obliczeniowymi. Bardzo wartościowym aspektem jest użycie rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów do określenia mechanizmu wiązań zaadsorbowanych molekuł. Taka kombinacja użytej metodologii pozwała na pełny opis ilościowy i jakościowy zjawiska, co rzadko występuje w literaturze przedmiotu.

Kompozyty opracowane i testowane przez Doktorantkę łączą kilka właściwości w unikalną całość. Sam halloizyt i hydrotalkit są materiałami używanymi do adsorpcji anionów, w tym arsenu jako arsenianów, As(V). Nanocząstki żelaza i tlenków żelaza także stanowią bardzo dobry sorbent anionów i metali, ale łatwo podlegają koagulacji, co obniża ich właściwości sorpcyjne. Zdeponowanie nanocząstek żelaza na powierzchniach minerałów warstwowych pozwoliło na uniknięcie ich aglomeracji, zatem

zachowało ich właściwości. Ponadto, obecność magnetycznych nanocząstek stwarza możliwość łatwego usuwania kompozytu ze środowiska wodnego po sorpcji.

Doktorantka wyraźnie udowadnia, że znane są Jej praktyczne problemy oczyszczania wód i w swoich pracach odnosi się do nich eksperymentalnie. Jest to adsorbcja w różnym pH, desorpcja, adsorpcja w warunkach konkurencji, stabilność chemiczna sorbentów w wodach podlegających oczyszczaniu w funkcji pH, stabilność termiczna, użycie realnych wód (ścieków) przemysłowych, a wreszcie testowanie zmian efektywności sorbentu w cyklach adsorpcji-desorpcji-regeneracji. Autorka nie obawia się także porównania efektywności i parametrów swoich materiałów do innych sorbentów używanych dla danych zanieczyszczeń, wskazując na ich mocne i słabe punkty. Są to niezwykle wartościowe i konkretne choć może mało spektakularne części Jej prac, pokazujące faktyczną użyteczność wyprodukowanych przez Nią kompozytów, bez stosowania semantycznych wybiegów o ich potencjalnej użyteczności, co – niestety – obserwowane jest w wielu rzekomo aplikacyjnych publikacjach.

Styl trzech publikacji składających się na recenzowany cykl jest bardzo podobny. Są to zwięzłe – czasem zbyt lakonicznie - opisane metody i wyniki, opatrzone dobrym wstępem i zamknięte konkluzjami. Dyskusja prowadzona jest wraz z opisem wyników i nie stanowi osobnego rozdziału. Taka - typowa dla artykułów z dziedziny chemii forma - może być trudna dla czytelnika w przypadku większej ilości użytych metod lub obiektów badawczych, ale autorka stanęła na wysokości zadania i klarownie przekazała wyniki swoich studiów.

Wszystkie trzy publikacje cyklu zawierają materiały dodatkowe (Supplementary Data) dostępne on-line na stronie wydawcy po uzyskaniu dostępu do publikacji. Nie są to publikacje „open access”, zatem ani one, ani Supplementary Data nie są dostępne każdemu czytelnikowi. Autorka wielokrotnie powołuje się na nie w swoich publikacjach. Ewidentnym niedopatrzeniem jest zatem brak załączenia Supplementary Data w rozprawie doktorskiej gdyż rozprawa może zostać uznana za niekompletną z uwagi na brak możliwości weryfikacji interpretacji zawartych w artykułach. Apeluję do Autorki o włączenie załączników do rozprawy a do Rady Dyscypliny o zezwolenie Doktorantce na wykonanie tej zmiany.

**Szczegółowe uwagi do streszczenia i publikacji.** Numery stron podane zostały wg oznaczonych w otrzymanym pliku pdf, w publikacjach dotyczą stron czasopisma.

***Komentarz autorski (Streszczenie).***

Str. 9. „Nanocząstki żelaza w formie tlenków ( $\text{FeO}_x$ ) oraz żelaza zero-wartościowego ( $\text{Fe}^0$ ), charakteryzują się bardzo małymi rozmiarami mierzonymi w skali nanometrycznej, co skutkuje ich dużą powierzchnią właściwą oraz wysoką reaktywnością”

Konkretnie, to jaką i jak wysoką w porównaniu do jakich innych materiałów?

„Prowadzone wcześniej badania wykazały również, iż nanokompozyty złożone z nanocząstek żelaza oraz faz mineralnych, takich jak bentonit, kaolinit lub zeolit (...)”

Bentonit nie jest fazą mineralną. Pytanie do Autorki: czym zatem jest bentonit i co faktycznie Autorka chciała napisać.

Str. 11 „Faza syntetyczna typu LDH, została natomiast wykorzystana”

Skoro autorka pisze o pochodzeniu haloizytu - materiału naturalnego używanego w pracach, warto wspomnieć nieco więcej o syntezie hydrotalkitu.

„Haloizyt jest glinokrzemianem z podgrupy kaolinitu o wzorze chemicznym.”

Zdanie niekompletne.

„Brigattia et al., 2006” (oraz w spisie literatury i reszcie cytacji)

Brigatti (bez a)

Str. 15 “pozwoliło zapobiec ich utlenianiu w trakcie kalcynacji.”

Kalcynacji, czyli wygrzewaniu. W jakich warunkach, czasie i temperaturze? I dlaczego akurat w takiej?

Fig. 4. Zdjęcia SEM i STEM niewyraźne. Bez dobrego opisu lub zaznaczenia szczegółów na zdjęciach trudno zrozumieć, co one mają przedstawiać.

Str. 17. „Dodatkowo w przypadku kompozytów  $\text{LFeO}_x\text{K}$  zaobserwowano zmniejszone uwalnianie się  $\text{As(V)}$  (w porównaniu do niekalcynowanych analogów), które wynosiła  $<0.13\%$ .”

< 13% czego? Od jakiej wartości? W porównaniu do jakich typowych wartości uwalniania?

Str. 18. „Zagadnienie dotyczące wykorzystania badanych materiałów w warunkach sorpcji konkurencyjnej stanowi złożony problem. Warto również podkreślić, że eksperymenty obejmujące tą tematykę nie były do tej pory szeroko opisywane w literaturze.”

A dokładniej? Ogólnie, czy dla halloizytu i hydrotalkitu? Bo jeśli ogólnie, to sorpcja konkurencyjna i współczynniki selektywności w warunkach konkurencyjnych są bardzo szeroko opisywane.

Str. 20. „Dodatkowo spektroskopia Mössbauera wykazała wzrost sztywności struktury glinokrzemianowej, co związane było z zachodzącymi procesami chemisorpcji.”

Bardzo dziwne zdanie. Proszę o wyjaśnienie, jak spektroskopia Mössbauera może pokazać sztywność struktury glinokrzemianów. I o jaką sztywność chodzi? Podatność / sztywność mechaniczną?

**Artykuł A1.** Toward highly effective and easily separable halloysite-containing adsorbents: The effect of iron oxide particles impregnation and new insight into As(V) removal mechanisms

Str. 392. “This suggests than the iron also enters the distorted octahedral sites of kaolin group minerals at the materials preparation conditions.”

Gdyby tak było, skutkowałoby to bardzo dużym przesunięciem i zmianą intensywności refleksów XRD.

Nic takiego nie widać z dyfraktogramów. Podobnie, wprowadzenie Fe do warstwy oktaedrycznej generowałoby nowe pasma w FTIR i gruntowną zmianę obrazu widm. Nic takiego nie ma miejsca.

„Moreover a relative intensity decrease of d001 peak was noticed, indicating that delamination of clay particles took place which caused a decrease in structural order along c axis.”

Nie widac tego faktu z uwagi na słabą jakość dyfraktogramów wykonanych bez standardu wewnętrznego.

Autorka nie dostrzegła, że wygrzewanie przede wszystkim spowodowało nieuporządkowanie w kierunku  $c^*$ , widoczne na pikach hkl zmiana w zakresie  $19-24^\circ$  theta

“The FTIR spectra show bands in the  $3800-3600\text{ cm}^{-1}$  region attributed to OH groups stretching vibrations (Fig. S1).”

Brak załączonych Supplementary Materials, co powoduje, że nie można zobaczyć figury S1.

Str. 394. Table 2. Nie jest jasne, która próbka po sorpcji As była pobrana do analiz XPS. Nie znalazłem wyjaśnienia, dlaczego analizowana przy użyciu XPS koncentracja As w próbkach jest zbliżona (HK: 1.1, kompozyty 1.1-1.7%) podczas gdy eksperymenty adsorpcji i desorpcji pokazują dużo większe różnice.

Str. 400. „The presence of both signals indicated partial reduction of As(V) during its adsorption which was connected with simultaneous oxidation of Fe(II)”.

To powinno być bardzo dobrze widoczne w widmie XPS Fe. Dlaczego więc szczegółowa analiza dla tej części widma nie została wykonana?

“This was also in agreement with Mössbauer spectroscopy where a significant increase of the intensity of the doublet in the spectra after arsenic adsorption was noticed.”

Wyniki z Fig. 2C nie są nigdzie opisane. Jakość widm jest tak słaba, że taka konkluzja nie jest uzasadniona, gdyż nie widac owego wzrostu intensywności dubletu. Taka interpretacja wymaga najpierw dobrego opisu ilościowego, fitowania refleksów, itp.

„This can be attributed to an increase of the crystal lattice “stiffness” due to As chemisorption”

Co oznacza “stiffness”? Sztywność mechaniczną? Może jakiegokolwiek wyjaśnienie, jak adsorpcja As na nanocząstkach FeOx ma zmienić sztywność struktury kaolinitu/haloizytu? Czy owa sztywność miałaby oznaczać zmianę długości jakiś wiązań? To by było widoczne w XRD i FTIR.

**Artykuł A2.** Highly effective magnet-responsive LDH-Fe oxide composite adsorbents for As(V) removal

Str. 209. “The strong adsorption bands at 1420–1320  $\text{cm}^{-1}$  corresponded to  $\nu_3$  frequency of intercalated carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) associated with uptake of atmospheric  $\text{CO}_2$ .” por. z Rozdział “2.1. Synthesis of Mg-Al layered double hydroxide and magnetic composites” oraz Table 2

Z podanych składników syntezy nie wynika obecność węglanów. Czy jest możliwe, aby tak duże ilości (6-11%) pochodziły z rozpuszczania atmosferycznego  $\text{CO}_2$  w trakcie syntezy? Jest to bardzo dziwne.

Czy Autorka ma jakies dane na poparcie swojej interpretacji?

**Artykuł A3.** Halloysite-zero-valent iron nanocomposites for removal of Pb(II)/Cd(II) and As(V)/Cr(VI): Competitive effects, regeneration possibilities and mechanisms.

Str. 8. “However, the disappearance of peak 2.03 Å attributed to Fe<sub>0</sub> in the XRD pattern, suggested the oxidation of Fe<sub>0</sub> during adsorption and electron transfer to Pb(II) (Fig. S4). The disappearance of characteristic chain-like structures of Fe<sub>0</sub> particles, was also observed in the SEM images (Fig. S5). (...) The Fe<sub>0</sub> oxidation, during As(V) and Cr(VI) adsorption was also confirmed by XRD pattern, since the peak of Fe<sub>0</sub> was not observed after treatment (Fig. S4).”

Ilość fazy Fe<sub>0</sub> nie jest zanedbywalnie niska. Po jej utlenieniu, zapewne do Fe(III), powinna wytrącić się jakaś faza tlenkowa. Podobnie, wiązania Pb-O, Cr-O powinny skutkować wytrącaniem jakiś faz obserwowalnych w XRD. Adsorpcja Pb(II) przekracza 1mol/kg (Fig. 3), czyli > 200g/kg materiału. Jest to zatem ogromna koncentracja, która powinna skutkować obecnością kilkudziesięciu % wagowych fazy zawierającej Pb-O, co trudno byłoby nie zauważyć w obrazie XRD.

### **Wniosek końcowy**

Rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Maziarz składa się z trzech, spójnych tematycznie artykułów, które są wynikiem pracy naukowej Doktorantki i Jej dominującego udziału w każdym z nich. Mimo krytycznych uwag, rozprawę oceniam bardzo wysoko. Doktorantka pokazała umiejętność stawiania i rozwiązywania problemów badawczych, posiadała stosowny warsztat naukowy i zdolność pisania publikacji. Recenzowana rozprawa doktorska jest oryginalnym opracowaniem i wnosi wkład do wiedzy w zakresie dyscypliny. Rozprawa całkowicie spełnia warunki merytoryczne i formalne stawiane rozprawom doktorskim, określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Wnioskuje o dopuszczenie mgr inż. Pauliny Maziarz do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim i wnoszę o wyróżnienie rozprawy ze względu na wysoki poziom naukowy i dorobek badawczy Doktorantki.

dr hab. Arkadiusz Derkowski

