

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Pauliny Maziarz pt.:**  
**„Minerały warstwowe dotowane nanocząstkami zawierającymi żelazo o**  
**właściwościach redukcyjnych i magnetycznych do usuwania i separacji**  
**wybranych jonów nieorganicznych”.**

Recenzowana rozprawa składa się z cyklu trzech publikacji naukowych:

1. Toward highly effective and easily separable halloysite-containing adsorbents: The effect of iron oxide particles impregnation and new insight into As(V) removal mechanisms, opublikowanej w *Separation and Purification Technology*, (IF: 5.774, Q1).

2. Highly effective magnet-responsive LDH-Fe oxide composite adsorbents for As(V) removal, opublikowanej w *Chemical Engineering Journal*, (IF: 10.652, Q1)

3. Halloysite-zero-valent iron nanocomposites for removal of Pb(II)/Cd(II) and As(V)/Cr(VI): Competitive effects, regeneration possibilities and mechanisms opublikowanej w *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (IF:4.3, Q1/Q2).

Jak wynika z powyższego zestawienia, wszystkie z przedłożonych do oceny prac ukazały się w czasopismach z najwyższej półki o wysokim współczynniku wpływu. Są to publikacje wieloautorskie, a do przedłożonego zbioru dołączone są wszelkie niezbędne oświadczenia potwierdzające wiodącą rolę autorki w powstaniu ww. prac. Rozprawa dodatkowo zawiera abstrakt, abstrakt graficzny, listę stosowanych symboli, a także obszerny komentarz autorki do przedłożonego cyklu publikacji. Wszystkie te dokumenty autorka przygotowała w dwu wersjach językowych: po polsku i po angielsku.

Recenzowana rozprawa stanowi bardzo wartościowe studium nad syntezą i charakterystyką nanokompozytów złożonych z minerałów warstwowych i nanocząstek zawierających Fe. Całość pracy napisana jest bardzo dobrym i przejrzystym językiem angielskim, co sprawia, że czyta się ją łatwo i przyjemnie. Podział uzyskanych wyników na poszczególne publikacje jest klarowny.

W przedstawionych do oceny pracach Autorka podjęła się stworzenia syntezy hybrydowych materiałów składających się z 1. naturalnego haloizytu i nanocząstek żelaza na zerowym stopniu utlenienia; 2. naturalnego haloizytu i magnetycznych nanocząstek tlenków Fe i 3. syntetycznego hydrotalkitu impregnowanego magnetycznymi nanocząstkami tlenków Fe. Oceniane prace zawierają szczegółową charakterystykę uzyskanych materiałów wykonaną z zastosowaniem szeregu standardowych, ale także bardziej zaawansowanych metod badawczych takich jak: dyfraktometria rentgenowska (XRD), spektroskopia absorbcyjna w zakresie średniej podczerwieni (FTIR), spektroskopia efektu Mössbauera, mikroskopia elektronowa z analizą chemiczną w mikroobszarze (SEM-EDS, STEM), analiza termiczna różnicowa (DTA/TG), instrumentalna analiza chemiczna (metodami XRF, ICPOES), magnetometria i rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS). Trochę może szkoda, że stosowane metody zostały opisane bardzo krótko i to zarówno w pracach jak i w komentarzu autorskim. Szczegółowy opis metodyki zmobilizowałby Doktorantkę do lepszego poznania zjawisk fizycznych będących podstawą poszczególnych technik badawczych. Takie ćwiczenie intelektualne zawsze stanowi wartość samą w sobie. We wszystkich ocenianych pracach Autorka bada zdolność uzyskanych materiałów do sorpcji i sorpcji selektywnej As(V), a także, w przypadku materiału zawierającego nanocząstki Fe na zerowym stopniu utlenienia, Pb(II), Cd(II) i Cr(VI). W pracach ocenione zostają również zdolności regeneracyjne uzyskanych sorbentów, a także ich stabilność w różnych warunkach pH. Poruszane problemy badawcze w ocenianych pracach, są dobrze zdefiniowane, a uzyskane w nich wyniki są przejrzysto zaprezentowane. Prace zawierają 31 figur, dodatkowe 7 figur zawartych jest w dołączonym komentarzu autorskim. Dane uzupełniające do ocenianych prac zostały umieszczone na serwerze wydawcy. Szkoda, że Autorka nie dołączyła choćby wersji cyfrowej ww. danych do ocenianej pracy. Z pewnością uatrakcyjniłoby to czytanie rozprawy. Co najciekawsze i najbardziej chyba wartościowe Autorka w swych pracach nie poprzestaje na opisie charakterystyki i właściwości uzyskanych materiałów, ale także podejmuje próbę sorpcji. Interpretacje mechanizmów sorpcji zawarte w ocenianych pracach sprawiają, iż ww. prace wyróżniają się wśród licznych prac z zakresu stosowanej mineralogii krzemianów warstwowych, a oceniana rozprawa łączy w sobie zalety pracy z zakresu badań podstawowych i aplikacyjnych.

Pewien niedosyt może budzić fakt, iż pomimo tego, że Autorka miała dostęp i z powodzeniem stosowała szeroki wachlarz metod badawczych, charakterystyka syntezowanych materiałów pozostaje do pewnego stopnia niepełna. Szkoda, że Autorka nie pokusiła się o wykonanie pomiarów Mössbauerowskich w temperaturze ciekłego azotu i ciekłego helu. Wykonanie takich pomiarów potencjalnie umożliwiłoby autorce bardziej szczegółowe poznanie charakterystyki nanocząstek tlenków Fe zawartych w wykorzystywanej do syntezy kopalinie haloizytowej a także tlenków i wodorotlenków powstałych na drodze przeprowadzonych syntezy. Uzyskane materiały być może zawierają również inne poza maghemitem formy nanocząstek tlenków czy wodorotlenków Fe, których w widmach zarejestrowanych w temperaturze pokojowej nie widać. Szkoda także, że w pracy "Halloysite-zero-valent iron nanocomposites for removal of Pb(II)/Cd(II) and As(V)/Cr(VI): Competitive effects, regeneration possibilities and mechanisms" spektroskopia Mössbauerowska w ogóle nie była wykorzystywana. Na pewno dane Mössbauerowskie mogłyby być tu bardzo interesujące. Dziwi także fakt, iż Autorka nie podjęła w przypadku nanokompozytów zawierających tlenki Fe próby oszacowania udziału procentowego jonów żelaza na różnym stopniu utlenienia (w oparciu o uzyskane wyniki analiz Mössbauerowskich), taka ocena potencjalnie mogła wesprzeć wnioskowanie Autorki w zakresie mechanizmów obserwowanej sorpcji. Autorka uniknęłaby również drobnej nieścisłości wynikającej zapewne z zastosowania skrótu myślowego. Nieścisłość ta polega na tym, iż w pracy „Toward highly effective and easily separable halloysite-containing adsorbents: The effect of iron oxide particles impregnation and new insight into As(V) removal mechanisms” autorka stwierdza, że zsyntetyzowany tlenek Fe to maghemit o wzorze  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  co oczywiście może sugerować, iż całe Fe jest w nim na +3 stopniu utlenienia. Następnie w oparciu o wyniki XPS autorka konkluduje, że w mechanizmie sorpcji As(V) ważną rolę spełnia reakcja redox obejmująca utlenianie Fe(II), a zatem część Fe w uzyskanym sorbencie jest jednak na +2 stopniu utlenienia.

Podsumowując: recenzowana rozprawa stanowi dojrzałe, bardzo wartościowe i interesujące studium nad syntezą i właściwościami sorpcyjnymi kompozytów zbudowanych z minerałów warstwowych impregnowanych nanocząstkami zawierającymi Fe. Jest to dzieło wykonane na najwyższym światowym poziomie. A wspomniane w niniejszej recenzji drobne niedoskonałości w żadnym stopniu nie obniżają jej wartości. Stwierdzam, że recenzowana praca Pani mgr inż. Pauliny

Maziarz spełnia wymogi prac doktorskich, określone w stosownych aktach prawnych oraz wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ze względu na wspomniany powyżej bardzo wysoki (światowy) poziom naukowy ocenianej rozprawy, a także biorąc pod uwagę znaczny dorobek naukowy Autorki wyrażony choćby parametrami naukowymi (7prac w WoS, HI=4, 38 cytowań) zwracam się do Rady Wydziału Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo Hutniczej z wnioskiem o wyróżnienie niniejszej pracy.