

Kraków, 04.11.2019

Dr hab. inż. Magdalena Wdowin, prof. IGSMiE PAN
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN
ul. Wybickiego 7A
31-261 Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Agnieszki Klimek pt.:

Modyfikowane chemicznie bentonity ze złoża w Kopernicy (Słowacja) jako nowy typ sorbentów, ziem odbarwiających i kompozytów organomineralnych

napisanej pod kierunkiem naukowym
prof. dr hab. inż. Krzysztofa Bahranowskiego

I. Podstawa formalna recenzji

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Pana Dziekana Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie prof. dr hab. inż. Jacka Matyszkiewicza z dnia 2 października 2019 roku, w sprawie powierzenia mi obowiązku recenzenta przedmiotowej dysertacji, zgodnie z uchwałą Rady Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH z dnia 30 września 2019 roku.

II. Charakterystyka pracy oraz jej ocena jako rozprawy doktorskiej

1. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Klimek dotyczy modyfikacji struktur przemysłowych bentonitów ze słowackiego złoża Kopernica, ich charakterystyki mineralogicznej i fizykochemicznej oraz przeprowadzenie analiz sorpcji CO₂ na wyjściowych i zmodyfikowanych Zr i Ti materiałach. Praca przedstawia badania w obszarze modyfikacji minerałów ilastych występujących w bentonicie tj. smektytów (montmorillonitów) poprzez podpieranie struktury kationami Zr lub Ti oraz Zr i Ti, a następnie analizy sorpcji CO₂ przy użyciu sorptomatu i analizy termicznej STA. Badania dotyczą również obszaru modyfikacji wodnymi roztworami Na₂CO₃, H₂SO₄, C₆H₈O₇. Wybrany przez Doktorantkę **problem badawczy** jest nowatorski i pozwala uzyskać

informacje na temat wpływu zaproponowanych modyfikacji na strukturę i parametry teksturalne. Autorka podkreśla w pracy, iż przeprowadzony przez nią cykl badań jest nowatorski i może stanowić cenne uzupełnienie wiedzy dotyczącej właściwości katalitycznych i sorpcyjnych podpieranych montmorillonitów. W przypadku obszaru badawczego dotyczącego podpierania struktury kationami Zr i Ti rozprawa pozwala wykazać charakter użyteczny prowadzonych badań pod kątem wykorzystania otrzymanych materiałów jako potencjalnych sorbentów CO₂. Tematyka sorbentów mineralnych jest ciągle aktualna i bardzo popularna z uwagi na szerokie możliwości zastosowania ich w inżynierii i ochronie środowiska zarówno do usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków, jak i z gazów. Coraz bardziej popularne stają się również wykorzystanie tego typu materiałów w zastosowaniach katalitycznych dla rozwiązań w energetyce jak instalacje DeNO_x. Dlatego też badania nad modyfikacją materiałów smektytowych są jak najbardziej wskazane i uzasadnione. Analizy i interpretacje modyfikowanych materiałów w pracy przedstawiono bardzo rzetelnie i szczegółowo. Na uwagę zasługuje również odpowiedni dobór badań i analiz które dadzą odpowiedź na stawiane w rozprawie założenia (głównie analizy XRD i FTIR oraz w przypadku sorpcji CO₂ analiza STA oraz przy użyciu sorptomatu. Według wiedzy recenzentki tak kompleksowe podejście do problemu badawczego przedstawionego w Rozprawie Doktorskiej nie był dotychczas rozważany. Atutem jest fakt, iż Rozprawa ma charakter nie tylko teoretyczno-badawczy ale i aplikacyjny co jest bardzo istotne w kierunkach badań środowiskowych.

2. Praca obejmuje 122 strony maszynopisu (łącznie z bibliografią oraz spisem tabel i rysunków) w tym 7 tabel oraz 46 rysunków. Układ rozprawy jest typowy dla tego typu prac naukowych. Praca została podzielona na sześć rozdziałów zasadniczych oraz bibliografię liczącą 143 pozycje. W pracy zamieszczono również spis treści oraz zestawienie tabel i rysunków. Wybór literatury – w przewadze obcojęzycznej – jest w pełni uzasadniony aczkolwiek przeglądając literaturę można odnieść wrażenie, że analiza literaturowa Doktorantki uwzględniła stan wiedzy do 2016 roku. Po tym roku w spisie jest tylko jedna pozycja z roku 2019, w której współautorką jest Pani mgr Agnieszka Klimek. Dlatego też należałoby przeanalizować i uzupełnić najnowszą literaturę z lat 2017-2019.
3. Praca jest napisana bardzo starannie odpowiednim językiem naukowym, przez co opisywane w pracy zagadnienia nie budzą wątpliwości i problemów w zrozumieniu przedstawianej treści. Praktycznie brak w niej błędów literowych. Zawiera jedynie kilka błędów edytorskich nie wpływających na jakość przedstawionej pracy.

4. Przyjęty **tytuł rozprawy** został sformułowany poprawnie i klarownie. Aczkolwiek w pracy odczuwa się niedosyt interpretacji i rozważań otrzymanych wyników pod kątem zastosowań jako sorbentów za wyjątkiem testów sorpcji CO₂ na modyfikowanych Zr i Ti smektytach. W przypadku modyfikacji bentonitów kwasowymi roztworami wodnymi brak analiz pod kątem wykorzystania ich jako sorbentów.
5. Doktorantka jako główny **przedmiot badań** wskazała weryfikację **czterech tez badawczych**:
- *Montmorillonit jest głównym minerałem smektytowym bentonitu ze złoża w Kopernicy.*
 - *Rodzaj generowanych nanoklastów tytanowo-cyrkonowych w strukturze modyfikowanego smektytu zależy głównie od pH układu, w którym zachodzi proces tzw. podpierania smektytów.*
 - *Smektyty modyfikowane na drodze podpierania mogą być sorbentami ditlenku węgla.*
 - *Hybrydowa: termiczno-chemiczna modyfikacja smektytów może być alternatywą dla wybranych metod aktywacji bentonitów.*

Uwagi do nich zostaną omówione w dalszej części recenzji.

6. **Cel badawczy pracy** został przedstawiony zbyt ogólnikowo. Doktorantka przedstawiła jako główny cel pracy „charakterystykę mineralogiczną i fizykochemiczną przemysłowych bentonitów ze złoża Kopernica (Słowacja) i ich wybranych modyfikacji chemicznych”. Wg recenzentki głównym celem pracy były raczej modyfikacje smektytów oraz testy sorpcji CO₂, natomiast charakterystyka mineralogiczna i fizykochemiczna miała służyć do potwierdzenia postawionych tez.
7. **Treść rozprawy**

Praca rozpoczyna się wprowadzeniem (8 stron maszynopisu) przedstawiających skrótowe informacje na temat historii zastosowania przez człowieka surowców ilastych oraz *state of art* w zakresie modyfikacji i zastosowań smektytów.

Kolejny, bardzo krótki rozdział (1/2 strony maszynopisu) formułujący założony cel oraz przyjęte w pracy tezy badawcze.

W rozdziale trzecim (1 strona maszynopisu) Doktorantka przedstawiła informacje na temat przygotowania do analiz i modyfikacji próbek badawczych.

Rozdział czwarty (4 strony maszynopisu) podzielony na podrozdziały omawia 11 metod badawczych wykorzystywanych w Rozprawie. Zaczynając od analiz mineralogicznych (XRD, termicznych, mikroskopii optycznej i skaningowej, spektroskopii Ramana i IR)

poprzez analizy chemiczne (ASA i XRF oraz rezonans jądrowy NMR) jak również analizy teksturalne i uziarnienia.

Rozdział piąty (85 stron maszynopisu) stanowi część eksperymentalną podzieloną na 13 podrozdziałów, które również zostały podzielone, co pozwala łatwo czytelnikowi odszukać wybrane zagadnienia. W pierwszych 8 podrozdziałach Doktorantka szczegółowo charakteryzuje wytypowany do badań komercyjny bentonit poprzez analizy mineralogiczno-chemiczne udowadniając tym samym tezę nr 1 w Rozprawie. Kolejne 3 podrozdziały dotyczą podpierania smektytów jonami tytanu, cyrkonu oraz tytanu cyrkonem dowodząc tym samym przyjętą w pracy tezę nr 2. Podrozdział ten dotyczy szczegółowych analiz wpływu pH i temperatury kalcynacji na stopień modyfikacji montmorillonitów. Następnie w podrozdziale V.12 omawiany jest proces sorpcji CO₂ na smektytach wyjściowych i podpieranych tytanem i cyrkonem udowadniając tezę nr 3. W podrozdziale tym przeprowadzono szereg analiz pozwalających przeanalizować naturę sorpcji CO₂ poprzez analizy spektroskopią Ramana, badania teksturalne przy użyciu sorptomatu oraz analiz termicznych STA. Podrozdział V.13 dotyczy kolejnych modyfikacji smektytów wykorzystując w tym celu roztwory Na₂CO₃, H₂SO₄ oraz C₆H₈O₇. Analizy wpływu poszczególnych roztworów oraz czasu aktywacji i stężenia reagentów dokonano metodą XRD i IR potwierdzając przyjętą w pracy tezę 4.

Rozdział 6 zawiera wnioski jakie wyciągnięto z przeprowadzonych w Rozprawie analiz. Przedstawione bardzo syntetycznie stanowią potwierdzenie przyjętych w dysertacji tez badawczych.

8. **Ogólna ocena pracy jako rozprawy doktorskiej jest dobra.** Należy stwierdzić, iż zarówno zakres pracy, jak i opracowana metoda rozwiązania problemu badawczego, świadczą o bardzo dobrym warsztacie naukowym i doświadczeniu Doktorantki w pracach laboratoryjnych i umiejętności interpretowania otrzymanych wyników. Przedstawienie w pracy tak szerokiego materiału oraz wnikliwych analiz i zależności skomplikowanych procesów fizyko-chemicznych wymagało od Doktorantki obszernej wiedzy chemicznej i mineralogicznej. Opracowana metoda oraz wyniki pracy są nowatorskie i stanowią oryginalny dorobek naukowy, potwierdzający umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

III. Krytyczna analiza przedstawionej rozprawy doktorskiej

Praca napisana jest dobrze zarówno edytorsko, jak i merytorycznie. Jednak zawiera kilka nieścisłości, które należałoby przed wydrukiem uzupełnić lub skorygować celem lepszego zrozumienia pracy przez potencjalnych czytelników. Merytoryczne uwagi polemiczne oraz kwestie wymagające wyjaśnienia przez Doktoranta przedstawiam poniżej:

- Cel pracy „*Charakterystyka mineralogiczna i fizykochemiczna przemysłowych bentonitów ze złoża Kopernica (Słowacja) i ich wybranych modyfikacji chemicznych*” został błędnie zdefiniowany. Przeprowadzane analizy mogą służyć do udowodnienia bądź zweryfikowania postawionych w pracy tez/hipotez. Moim zdaniem głównym celem pracy, jak można wnioskować po przeczytaniu rozprawy, zapewne było określenie wpływu modyfikacji smektytów na właściwości sorpcyjne względem CO₂ oraz wpływ modyfikacji na zmianę struktury (ewentualnie właściwości) badanego smektytu. Dlatego cel pracy należałoby skorygować.
- Przedstawione w pracy niektóre tezy badawcze są zbyt lakonicznie zdefiniowane. W przypadku Tezy 1. *Montmorillonit jest głównym minerałem smektytowym bentonitu ze złoża w Kopernicy*, założenie to wydaje się raczej rutynowym badaniem jakie należało przeprowadzić celem dalszych analiz nad modyfikacjami. Dlatego Autorka powinna rozważyć usunięcie tej tezy. Teza 3. *Smektyty modyfikowane na drodze podpierania mogą być sorbentami ditlenku węgla* wydaje się zbyt uproszona. Bardziej pożądane byłoby doprecyzowanie tezy podając gradację w stosunku do sorbentu wyjściowego czyli „lepszymi/gorszymi sorbentami ditlenku węgla w stosunku do...” bądź też sformułować, że „smektyty modyfikowane mogą być efektywnymi sorbentami CO₂”. Warte zastanowienia byłoby, czy przyjęte w pracy tezy są raczej hipotezami ponieważ Doktorantka próbuje uzasadnić je poprzez analizy laboratoryjne.
- W pracy odczuwa się niedosyt informacji na temat mechanizmów sorpcji CO₂ na związkach z Ti i Zr. Uważam, że w rozdziale teoretycznym bądź w dyskusji rozdziału zawierającego wyniki warto byłby zamieścić informacje w powołaniu na literaturę i doświadczenie innych autorów na temat wpływu obecności Ti i Zr na efektywność sorpcji. Czy metale te powodują lepszą sorpcję, czy też może jedynie modyfikują strukturę w taki sposób, że łatwiej sorbowany jest CO₂, niż inne związki.
- Odnosząc się do tytułu „*Modyfikowane chemicznie bentonity ze złoża w Kopernicy (Słowacja) jako nowy typ sorbentów, ziem odbarwiających i kompozytów organomineralnych*” korzystniej byłoby zmienić kolejność prezentowanych wyników

czyli najpierw zamieścić analizy modyfikacji kwasowych Na_2CO_3 , H_2SO_4 i $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, następnie przedstawić modyfikacje Ti i Zr oraz testy sorpcji CO_2 . Należy to jednak traktować jako sugestię i wybór zostawiam Autorce.

- Wątpliwość budzą również zawarte w rozprawie informacje, co tak naprawdę było modyfikowane. Wg. informacji z rozdziału III wydzielone zostały trzy frakcje: 2 μm , 2-63 μm , oraz > 63 μm . Wg Autorki „Badania przeprowadzono na próbkach bentonitu z Kopernicy (Słowacja) i wydzielonych z niego frakcjach” jednak w przedstawionych wynikach brak jest informacji, która z frakcji tak naprawdę była analizowana lub jest to przedstawione w sposób mało klarowny dla potencjalnego czytelnika. Dlatego też warto byłoby zamieścić w formie schematu sekwencję poszczególnych badań od wyseparowania frakcji, poprzez modyfikacje, a następnie testy sorpcji CO_2 .
- W opisie metodologii mikroskopii elektronowej (FE SEM) brak informacji, czy badania były robione w próżni.
- W spektroskopii Ramana Autorka nie opisała sposobu przygotowania próbek.
- We fluorescencji XRF warto byłoby podać zakres oznaczanych pierwiastków.
- W metodologii informacje odnośnie ilościowego określenia smektytów proponowałabym umieścić w rozdziale dotyczącym uziarnienia (IV.11) lub analiz jakościowych niż teksturalnych.
- W Tabeli 5 proponuję uzupełnić opis o informacje w jakim gazie przeprowadzane były badania, czy była to atmosfera N_2 czy CO_2 .
- Doktorantka w swoich rozważaniach na temat sorpcji CO_2 stwierdza „Różnice w ilościach związanego CO_2 są stosunkowo niewielkie, aczkolwiek najwyższą sorpcją charakteryzuje się montmorillonit, zawierający podpórki tytanowo-cyrkonowe, którego powierzchnia właściwa jest około 50 m^2/g mniejsza od powierzchni właściwej montmorillonitu mającego wyłącznie podpórki tytanowe. Zatem, w tym eksperymencie, nie wielkość powierzchni przesądza o zdolności sorpcyjnej materiału”. Do stwierdzenia tego należałoby podejść z dużą ostrożnością ponieważ jeśli powierzchnia właściwa wyznaczana była azotem, a nie CO_2 to należy bardziej szczegółowo opisać takie stwierdzenie. Ponieważ w przypadku wyznaczenia powierzchni właściwej za pomocą CO_2 wyniki tych powierzchni mogą się okazać zupełnie odmienne i może okazać się, że powierzchnia dla materiału lepiej sorbującego

CO₂ może być większa. Dlatego przy takim stwierdzeniu bezpieczniej byłoby zamieścić dodatkowy komentarz na temat użytego do oznaczania powierzchni właściwej gazu.

Pomimo, iż praca napisana jest bardzo starannie nie zabrakło też drobnych błędów edytorskich zamieszczonych poniżej:

- Pisząc pracę w języku polskim powołując się na literaturę nie powinno się używać sformułowania „et al.” ale „i in.”.
- Należałoby również usunąć wszystkie przyimki (tj. z, a, w, i, o) na końcu linii przenosząc je do następnej.
- Bardziej prawidłową formą w tekstach polskich jest używanie podpisów rysunków jako „Rysunek” lub „Rycina” a nie „Figura”.
- Poprawną formą odmieniana nazwisk pochodzenia obcego jest forma spolszczona tj. przykładowo „Vaughan’a” powinno się pisać „Vaughana”.
- Należałoby również skorygować zdanie str. 9 przyjmując następującą formę „Walkę z tym zagrożeniem prowadzi się na wielu frontach, w tym:CO₂ z gazowych produktów spalania węglowodorowych surowców energetycznych i JEGO geologiczne składowanie...”.
- Str. 14 zdanie „By osiągnąć cel...”. Nie powinno się zaczynać zdania od „By”; proponuję przeredagować zdanie na następujące „Celem osiągnięcia założeń pracy i zweryfikowania przyjętych tez, zastosowano.....”.
- Str. 29 ostatnie zdanie: „Nie dysponujemy metodami..... w pilarowanych montmorillonitach.” Bardziej właściwą formą byłoby użycie sformułowania „podpieranych montmorillonitach”.
- Str. 32 nie należy rozpoczynać zdania od „I tak, z roztworu...”. Zdanie to należy przeredagować.
- Prawdopodobnie błędnie/niepotrzebnie przypisany jest rozdział V.10 zatytułowany Tezą nr 2. Budzi to pewne niezrozumienie zamierzeń Autorki.
- Str. 33 proszę dać kropkę na końcu akapitu.
- Str. 43 ostatnie zdanie „Podobną sekwencję...” należy w nawiasie podać jedynie rok w powoływaniu się na pozycję literaturową czyli „Keramidas i in. (1974)”.
- Str. 45. Ostatnie zdanie mówi, iż „Ta część pracy została opublikowana w Materials (2019).” Należało by na końcu akapitu umieścić powołanie na tą literaturę.
- Str. 50 zdanie „Pomimo, że pasma tetragonalnego.....ditlenku cyrkonu manifestuje się...” należałoby unikać sformułowań typu „manifestuje” w pracach naukowych.

- Str. 53 zdanie „Przeprowadzony cykl badań jest nowatorski i może stanowić cenne uzupełnienie kompleksowej wiedzy, dotyczącej właściwości katalitycznych i sorpcyjnych podpieranych montmorillonitów”. Należałoby to zdanie skorygować usuwając sformułowanie „kompleksowej” bądź przeredagować to zdanie. Stwierdzając, że przeprowadzone badania są uzupełnieniem kompleksowej wiedzy zaprzecza samo sobie, kompleksowa wiedza nie potrzebuje uzupełnień. Być może autorka chciała podkreślić, że przeprowadzone przez nią badania przyczynią się do kompleksowości w zakresie modyfikacji. Zdanie należałoby skorygować.
- Str. 56 na końcu ostatniego zadania należałoby zamknąć nawias.
- Wartości dziesiętne lub setne w tekście należy oddzielać przecinkiem a nie kropką jak to ma miejsce w literaturze obcojęzycznej.
- Str. 60 należy umieścić spację pomiędzy „...pewne ilości CO₂.” a „W związku...”.
- Str. 82 zadanie „Wiadomo od dawna (Stoch 1974)...” powołanie na literaturę należałoby umieścić na końcu zdania. Ta sama strona zdanie: „Obecność tych ostatnich pików...”, należy usunąć kilkukrotną spację pomiędzy „Obecność” a „tych”.

Przedstawione przeze mnie uwagi i kwestie dyskusyjne nie obniżają wartości naukowej recenzowanej rozprawy oraz nie umniejszają osiągnięć i wiedzy teoretycznej Doktorantki. Uwagi te stanowią sugestie, których uwzględnienie należałoby rozważyć przed przygotowaniem pracy do druku.

IV. Wniosek końcowy

Przedmiotowa rozprawa doktorska stanowi oryginalne i wnikliwe rozważanie ważnego obszaru badawczego nie tylko naukowowo-badawczego ale praktycznego w dziedzinie: **nauk o Ziemi i Środowisku**. Przedstawioną do recenzji pracę mgr Agnieszki Klimek uważam za dzieło udane pod względem merytorycznym i badawczym a forma w jakiej przedstawiono wyniki i interpretacje badań świadczy o dojrzałości warsztatu naukowego Doktorantki.

Stopień oryginalności i istotę podejmowania omawianego problemu naukowego oceniam na wysokim poziomie. Biorąc pod uwagę całość rozprawy stwierdzam, że ogólny poziom wiedzy teoretycznej Doktorantki w dziedzinie nauk o Ziemi i Środowisku jest bardzo dobry. Z przedstawionej Rozprawy wnioskować można, iż posiada ona również bardzo dużą umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych w sposób wnikliwy i kompleksowy, co należy szczególnie podkreślić.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska pt. „*Modyfikowane chemicznie bentonity ze złoża w Kopernicy (Słowacja) jako nowy typ sorbentów, ziem odbarwiających i kompozytów organomineralnych*” w pełni spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, zgodnie z obowiązującymi przepisami zawartymi w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r., Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668) z dnia 30 sierpnia 2018 r., a także Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzenia czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z 2018 r. poz. 261). **W związku z powyższym Wniosuję do Rady Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska o dopuszczenie jej do publicznej obrony.**

Magdalena Wdowin