

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Rybki pt.:
„Adsorbenty z grupy hydrotalkitu otrzymane przez transformację wybranych
minerałów do usuwania anionów z roztworów wodnych”.

Recenzowana rozprawa składa się z cyklu trzech publikacji naukowych:

1. Surface chemistry and structure evaluation of Mg/Al and Mg/Fe LDH derived from magnesite and dolomite in comparison to LDH obtained from chemicals, opublikowanej w *Applied Surface Science*, (IF: 7.392, Q1/Q2);

2. Mg/Al and Mg/Fe layered double hydroxides derived from magnesite and chemicals: The effect of adsorbent features and anions chemistry on their removal efficiency, opublikowanej w *Journal of Cleaner Production*, (IF: 11.072, Q1);

3. Technical aspects of selected minerals transformation to LDH-containing materials: The structure, chemistry and affinity towards As(V), opublikowanej w *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (IF: 7.968, Q1).

Jak wynika z powyższego zestawienia, wszystkie z przedłożonych do oceny prac ukazały się w czasopismach z tzw. „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 streszczenie/abstrakt w języku zarówno polskim jak i angielskim, a także abstrakt graficzny, listę stosowanych symboli oraz obszerny komentarz autorki do przedłożonego cyklu publikacji. Wszystkie te dokumenty, za wyjątkiem streszczenia, napisane zostały wyłącznie w języku angielskim. Ponadto, ze względu na fakt, iż czasopisma w których ukazały się prace składające się na ocenianą dysertację, zgodnie z decyzją Ministra Edukacji i Nauki nie zostały przypisane do dyscypliny nauk o Ziemi i środowisku, do pracy dołączone jest oświadczenie autorki stanowiące, iż poruszana w pracach tematyka jest zgodna z ww. dyscypliną.

Recenzowana rozprawa stanowi dobrze przemyślane i zaplanowane studium nad syntezą, charakterystyką i właściwościami sorpcyjnymi faz mineralnych z grupy hydrotalkitu (LDH). Całość pracy napisana jest dobrym i przejrzystym językiem angielskim, co sprawia, że czyta się ją łatwo i przyjemnie. Wyniki i wnioski przedstawione w rozprawie są bardzo

wartościowe zarówno dla poznania natury minerałów z grupy hydrotalkitu, ale także w kontekście ich potencjalnego wykorzystania dla oczyszczania wód zawierających zanieczyszczenia w formie anionowej. Uzyskane wyniki mają szansę w przyszłości zostać spożytkowane dla opracowania technologii taniej produkcji materiałów bogatych w LDH na bazie kopalin naturalnych.

W pierwszej z przedstawionych do oceny prac doktorantka podjęła próbę syntezy dwu typów faz z grupy hydrotalkitu Mg/Al i Mg/Fe(III) o różnych stosunkach molowych Mg/Al i Mg/Fe(III). Syntezy te zostały przeprowadzone zarówno z wykorzystaniem odpowiednich odczynników chemicznych ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) ale także częściowo z wykorzystaniem naturalnych kopalin bogatych w magnez takich jak magnezyt i dolomit. Uzyskane w wyniku syntez fazy zostały poddane szczegółowym analizom strukturalnym z zastosowaniem szeregu metod instrumentalnych. Następnie właściwości produktów syntez przeprowadzonych z wykorzystaniem kopalin naturalnych zostały porównane z właściwościami materiałów otrzymanych wyłącznie z wykorzystaniem odczynników chemicznych, które w zamierzeniu autorki miały stanowić materiały referencyjne dla szczegółowych dociekań w zakresie struktury minerałów z grupy hydrotalkitu.

W drugiej z ocenianych prac doktorantka zbadała zdolności do adsorpcji anionów zawierających (As(V), Cr(VI), P(V), Mo(VI), V(V), Se(VI) na wybranych (w oparciu o wyniki opublikowane w pierwszej z prac) syntetycznych fazach z grupy hydrotalkitu. Badania te zostały przeprowadzone zarówno dla faz uzyskanych z wykorzystaniem kopalin naturalnych jak i dla odpowiadających im materiałów referencyjnych. Autorka podjęła tu także próbę oszacowania wpływu obecności innych konkurencyjnych anionów w roztworze (SO_4^{2-} i NO_3^-) na badaną adsorpcję. Także wpływ adsorpcji poszczególnych jonów na strukturę stosowanych faz został tu oszacowany.

W trzeciej z ocenianych prac doktorantka podjęła próbę dalszej modyfikacji procedur syntezy badanych faz wprowadzając dodatkowo minerały z grupy kaolinitu i hematyt jako źródło odpowiednio glinu i żelaza. Także w tej pracy uzyskane materiały zostały poddane szczegółowym badaniom instrumentalnym w celu poznania ich składu fazowego, składu chemicznego i rozpoznania wszelkich niuansów budowy strukturalnej zawartych w nich faz z grupy hydrotalkitu. Autorka zbadała także ich zdolności do adsorpcji anionów zawierających As (V).

Poruszone w ocenianych pracach problemy badawcze zostały dobrze zdefiniowane, a uzyskane w nich wyniki są przejrzysto zaprezentowane. Oceniana dysertacja jest bogato ilustrowana. Opublikowane prace zawierają 22 figury, a kolejne 22 figury zawarte są w dołączonym komentarzu autorskim i w materiałach uzupełniających do opublikowanych prac.

Szczególne pochwała należy się doktorantce za umieszczenie w pracy schematów przedstawiających zakres wykonywanych prac badawczych, które bardzo ułatwiają ogarnięcie całości prezentowanego dzieła, pomimo występowania drobnych błędów w numeracji prezentowanych figur. Na pochwałę zasługuje również fakt, iż doktorantka w swoich pracach nie ograniczyła się jedynie do syntezy, zgrubnej identyfikacji i sprawdzenia zdolności adsorpcyjnych uzyskanych faz z grupy hydrotalkitu, ale także podjęła próbę bardziej szczegółowego określenia składu fazowego uzyskanych materiałów, a także rozpoznania szczegółów budowy strukturalnej uzyskanych faz LDH. W tym celu doktorantka zastosowała szereg standardowych, ale także bardziej wyszukanych metod badawczych takich jak: dyfraktometria rentgenowska (XRD), spektroskopia absorpcyjna w zakresie średniej podczerwieni (FTIR) (także po nasyceniu próbek D_2O), mikroskopia elektronowa z analizą chemiczną w mikroobszarze (SEM-EDS i TEM), analiza termiczna różnicowa (DTA/TG), instrumentalna analiza chemiczna (metodą, ICP OES) i rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS). Trochę szkoda, że stosowane metody zostały opisane bardzo krótko i to zarówno w opublikowanych 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 warto wykonać, gdyż stanowi ono wartość samą w sobie.

Pewien niedosyt może budzić fakt, iż pomimo tego, że doktorantka przygotowała materiały referencyjne dla syntetyzowanych faz, nie pokusiła się o dalszą ich modyfikację polegającą na próbie przygotowania ich w formach mono-anionowych dla wszystkich stosowanych w badaniach anionów, a także dla Cl^- - anionu który z pewnością był obecny w części z prowadzonych eksperymentów (część z badanych materiałów zawierała chlorki). Stworzenie bazy danych z wykorzystaniem takiego zestawu mono-jonowych próbek ułatwiłoby z pewnością interpretację uzyskanych przez doktorantkę wyników, a w szczególności interpretację danych uzyskanych po eksperymentach adsorpcyjnych. Także wykorzystanie dializy w ostatnim etapie oczyszczania produktów syntezy mogłoby potencjalnie uprościć uzyskane dane i ułatwić ich interpretację. Dializa bowiem gwarantuje pełne usunięcie rozpuszczalnych chlorków. Szkoda także, iż w swoich badaniach doktorantka nie korzystała z bardziej zaawansowanych metod pomiarów dyfrakcyjnych np. z zastosowaniem dyfraktometru proszkowego SmartLab będącego na wyposażeniu Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Jego wykorzystanie daje np. możliwość wykonania pomiarów w kontrolowanej wilgotności przy idealnym wyjustowaniu preparatów orientowanych co potencjalnie mogłoby ułatwić pełniejszą interpretację obserwowanych zmian w położeniu i szerokości refleksów 00l badanych faz LDH, poprzez np. oszacowanie wpływu wilgotności względnej na $d_{(001)}$ badanych minerałów. Dzięki tego typu pomiarom doktorantka miałaby

szansę zdefiniować powszechnie stosowane, ale w przypadku LDH nie mające sensu fizycznego, pojęcie stopnia krystaliczności. W przypadku analiz produktów syntezy zawierających Fe warto również było rozważyć wykonanie pomiarów metodą spektroskopii Mössbauerowskiej w szczególności w temperaturze ciekłego azotu i ciekłego helu. Wykonanie takich pomiarów umożliwiłoby doktorantce bardziej szczegółowe poznanie struktury badanych LDH, ale także pozwoliłoby na identyfikację potencjalnie występujących w uzyskanych materiałach wodorotlenków Fe.

Podsumowując: recenzowana rozprawa stanowi dojrzałe i bardzo wartościowe studium obejmujące syntezę, a także poznanie struktury i właściwości sorpcyjnych faz mineralnych z grupy hydrotalkitu (LDH). Jest to dzieło wykonane na najwyższym światowym poziomie. Wspomniane w niniejszej recenzji drobne niedoskonałości i przedstawione uwagi krytyczne w żadnym stopniu nie obniżają jego wartości. Stwierdzam, że recenzowana praca Pani mgr inż. Karoliny Rybki 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 (5 prac w WoS, HI=3, 43 cytowania) zwracam się do Rady Wydziału Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo Hutniczej z wnioskiem o wyróżnienie niniejszej pracy.

Dr hab. Michał Skiba, profesor UJ