

Lublin, 15.06.2022 r.

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

Praca została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jakuba Matusika na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie.

W obecnych czasach obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania materiałami, technologiami i procesami, które byłyby ekologicznie uzasadnione. Obejmuje to przede wszystkim produkcję różnego rodzaju adsorbentów z materiałów odpadowych lub biomasy, rozwój technologii bardziej przyjaznych dla środowiska, które ograniczają zużycie odczynników chemicznych i wytwarzanie odpadów, produkcję biopaliw, biokatalizę oraz zastosowanie bioczuJNIKÓW, a także wykorzystywanie różnych substancji pochodzenia naturalnego. Wszystkie te trendy można z powodzeniem zrealizować w oparciu o szeroki zakres dostępnych technik doświadczalnych, które pozwalają na szczegółową charakterystykę właściwości fizykochemicznych tego typu układów. Takie podejście powiązane jest ściśle z nowoczesnymi strategiami rozwoju wprowadzanymi obecnie w wielu obszarach działalności człowieka. Z drugiej strony ciągły rozwój cywilizacyjny powoduje, że do wód przedostają się różne niebezpieczne substancje, które niejednokrotnie nie podlegają rozkładowi mikrobiologicznemu. Dotyczy to głównie nieorganicznych związków azotu i fosforu, całej gamy substancji organicznych (takich jak barwniki, pestycydy, węglowodory aromatyczne i alifatyczne, fenole, polimery, surfaktanty), metali ciężkich oraz substancji farmakologicznych, przede wszystkim z grupy antybiotyków, niesteroidowych leków przeciwzapalnych oraz hormonów. Procedury stosowane w procesach oczyszczania wód i ścieków powinny być zatem ukierunkowane na nowoczesne rozwiązania technologiczne, które byłyby przyjazne środowisku naturalnemu. Skłania to do opracowywania bardziej ekologicznych i efektywnych metod separacji różnych niebezpiecznych substancji, w tym anionów nieorganicznych, nierzadko wykazujących właściwości toksyczne i kancerogenne w odniesieniu do organizmów żywych.

Tematyka badawcza rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Rybki bardzo dobrze wpisuje się we wspomniany powyżej nurt otrzymywania bardziej ekologicznych adsorbentów przy zastosowaniu metod, które w znacznym stopniu ograniczają zużycie odczynników chemicznych. Obejmuje ona syntezę szeregu warstwowych podwójnych wodorotlenków (z ang. LDH – Layered Double Hydroxides) o strukturze hydrotalkitu z zastosowaniem metody współstrącania. Jako źródła metali II-wartościowych zastosowano magnezyt i dolomit, natomiast III-wartościowych - haloizyt i hematyt, których znaczne zasoby występują również na terenie Polski. Przygotowano także materiały odniesienia (Mg/Al LDH oraz Mg/Fe LDH), które uzyskano z komercyjnie dostępnych odczynników chemicznych. Wytypowane do badań minerały rozpuszczano w stężonym roztworze kwasu solnego w celu przeprowadzenia jonów metali do środowiska ciekłego. Proces współstrącania wodorotlenków metali prowadzono w roztworze elektrolitu podstawowego (2M NaCl) w zakresie pH 9-10 w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym. Uzyskane w wyniku syntezy ciała stałe, a także minerały wyjściowe wszechstronnie scharakteryzowano biorąc pod uwagę ich strukturę, parametry teksturalne, skład warstwy powierzchniowej oraz właściwości sorpcyjne w odniesieniu do anionów Cr(VI), P(V), Mo(VI), Se(VI), V(V) oraz As(V). W tym celu wykorzystano całą gamę technik pomiarowych, między innymi metody XRD, FTIR, XPS, ICP-OES, spektroskopię Ramana, mikroskopię SEM i TEM, analizę termiczną (DTA/TG), porozymetrię oraz przeprowadzono badania elektrokinetyczne prowadzące do wyznaczenia potencjału dzeta. Określono także wpływ pH roztworu, masy ciała stałego, obecności innych konkurujących jonów (SO_4^{2-} , NO_3^-) na wielkość adsorpcji wytypowanych anionów, a także zbadano wpływ czasu starzenia oraz obecności nierozpuszczonych pozostałości minerału na strukturę i skład produktów końcowych syntezy.

Recenzowana rozprawa doktorska napisana jest w języku angielskim i oparta jest na cyklu trzech publikacji naukowych, które ukazały się w renomowanych czasopiśmie fachowych z listy filadelfijskiej (*Applied Surface Science*, *Journal of Cleaner Production*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*). We wszystkich tych pracach pierwszym autorem jest Doktorantka, w dwóch także autorem korespondencyjnym, a jej udział w ich powstaniu jest dominujący (w pracy P1 wynosi 60%, natomiast w pracach P2 i P3 – 70%). Deklarowany zakres merytoryczny jest szeroki i dotyczy opracowania koncepcji i metodologii, przeprowadzenia badań, analizy wyników oraz przygotowania manuskryptów. Sumaryczny współczynnik wpływu (*Impact Factor*) tych publikacji



wynosi 21,9, co daje wysoki średni IF przypadający na jedną pracę równy 7,3. Biorąc powyższe fakty pod uwagę, stwierdzam, że Doktorantka wykazała się wysoką aktywnością na wszystkich etapach badań, co świadczy o jej dużej samodzielności i szerokiej wiedzy w zakresie podjętego tematu badawczego.

Teksty publikacji naukowych wchodzące w skład rozprawy doktorskiej zostały poprzedzone częścią opisową, która liczy 37 stron. Składają się na nią następujące części: wykaz publikacji naukowych objętych rozprawą wraz z oświadczeniami współautorów, abstrakt (również w języku polskim), abstrakt graficzny, lista skrótów, komentarz Autorki do serii publikacji oraz literatura. Komentarz Autorki do serii publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej obejmuje wstęp i trafne uzasadnienie wyboru tematyki badawczej, poprawnie sformułowane tezy oraz cele doktoratu, przedstawienie metodyki syntezy i charakterystyki badanych materiałów, streszczenie wyników zaprezentowanych szczegółowo w publikacjach, właściwą weryfikację postawionych tez oraz propozycje przyszłych kierunków badań. Doktorantka oparła część opisową na 81 pozycjach literaturowych, wśród których przeważającą większość stanowią najnowsze doniesienia ściśle powiązane z tematyką rozprawy. Świadczy to zatem o dużej aktualności problemu badawczego, jaki został zdefiniowany i rozwiązany przez Autorkę w toku przeprowadzonych eksperymentów.

Przedstawiony przez Panią mgr inż. Karolinę Rybkę materiał doświadczalny, a także wnikliwa analiza i dyskusja uzyskanych wyników wnosi znaczący element nowości naukowej w obecny stan wiedzy. Wszystkie postawione cele pracy zostały poprawnie i w pełni zrealizowane, a tezy badawcze właściwie zweryfikowane. Wyniki badań zostały przedstawione w przejrzysty i zrozumiały sposób. Odznaczają się one oryginalnością, a ich rezultaty wskazują na duży potencjał uzyskanych warstwowych podwójnych wodorotlenków, w aspekcie ich zastosowania w procesach oczyszczania wody i ścieków. Jest to niezwykle istotne z punktu widzenia stale rosnącego zapotrzebowania na nowe rozwiązania przyjazne środowisku naturalnemu, co skłania do opracowywania nowoczesnych, prostych oraz ekonomicznie uzasadnionych (pod względem zużycia energii i czasu) metod otrzymywania sorbentów na bazie surowców naturalnych.

Za najważniejsze i najbardziej wartościowe osiągnięcia recenzowanej rozprawy doktorskiej uważam:





- 1) przeprowadzenie syntezy szeregu warstwowych podwójnych wodorotlenków z wykorzystaniem dość powszechnie występujących minerałów jako źródła metali dwu- i trójwartościowych z zastosowaniem metody współstrącania,
- 2) optymalizację procedury ich wytwarzania (z uwzględnieniem m. in. składu chemicznego, obecności nierozpuszczonej frakcji minerału, czasu starzenia osadu, stosunku molowego metalu dwuwartościowego do trójwartościowego, sposobu rozpuszczania substratów), a także określenie jej powtarzalności,
- 3) podanie pełnej charakterystyki fizykochemicznej uzyskanych materiałów obejmującej: ocenę obecności właściwych form krystalograficznych oraz domieszek, określenie natury chemicznej anionów występujących w przestrzeniach międzywarstwowych (CO_3^{2-} i HCO_3^-), opis morfologii pod kątem rozmiaru tworzonych agregatów i pojedynczych krystalitów, określenie stabilności termicznej oraz właściwości elektrokinetycznych badanych ciał stałych,
- 4) wykazanie skuteczności warstwowych podwójnych wodorotlenków opartych na magnezycie zawierających glin i żelazo (M/Al, M/Fe) w procesie usuwania anionów Cr(VI), P(V), Mo(VI), Se(VI), V(V) oraz As(V) z roztworów wodnych, a także tych opartych wyłącznie na minerałach (M/Hall, D/Hall, M/Hem, D/Hem) w procesie separacji jonów As(V) oraz wyjaśnienie ich mechanizmów,
- 5) zdefiniowanie najbardziej korzystnych warunków prowadzenia procesu sorpcji anionów pod kątem minimalizacji masy ciała stałego wymaganej do ich całkowitego usunięcia z fazy wodnej, określenia kinetyki, wpływu pH oraz obecności anionów konkurencyjnych,
- 6) szczegółowy opis składu i struktury warstewek adsorpcyjnych badanych anionów, a także mechanizmów ich usuwania w zależności od warunków panujących w układzie, a także uwzględniając warunki syntezy związane z obecnością nierozpuszczonej frakcji minerału,
- 7) potwierdzenie konkurencyjności warstwowych podwójnych wodorotlenków opartych na nisko-kosztowych substratach mineralnych w stosunku do ich odpowiedników uzyskanych z komercyjnie dostępnych odczynników chemicznych.

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie pewnych nieścisłości oraz kwestii dyskusyjnych, których oczywiście bardzo trudno uniknąć podczas opracowywania dość obszernego materiału badawczego. Zadanie to zostało mi



ułatwione, ponieważ oceniany cykl prac został poddany rzeczowej i dogłębnej analizie przez kompetentnych ekspertów w procesie recenzji związanej z ich publikacją na łamach renomowanych czasopism naukowych. Niemniej jednak w czasie lektury rozprawy doktorskiej, nasunęły mi się pewne uwagi, wątpliwości i pytania, które przytoczyłam poniżej oraz proszę o odniesienie się do nich podczas publicznej obrony pracy.

- 1) W literaturze opisano wiele metod otrzymywania hydrotalkitów. Proszę szerzej uzasadnić wybór zastosowanej metody współstrącania i wskazać jej zalety oraz wady na tle pozostałych metod. Czy rozważano równoległe użycie innej metody i porównanie właściwości uzyskanych materiałów?
- 2) Autorka podaje na str. 16, że pomiary potencjału dzeta otrzymanych materiałów umożliwiają porównanie ich ładunku powierzchniowego. Nie jest to precyzyjne stwierdzenie z dwóch powodów. Po pierwsze, potencjału dzeta nie można zmierzyć, ale wyznaczyć na podstawie pomiarów np. ruchliwości elektroforetycznej stosując odpowiedni wzór wiążący potencjał dzeta właśnie z ruchliwością elektroforetyczną. Po drugie, określona wartość potencjału dzeta informuje nie o ładunku powierzchniowym, ale o ładunku zgromadzonym w obrębie płaszczyzny poślizgu oddalonej od warstwy powierzchniowej na pewną odległość, a będącej częścią podwójnej warstwy elektrycznej utworzonej wokół cząstek ciała stałego. Bezwzględna wartość potencjału elektrokinetycznego powiązana jest przede wszystkim z trwałością suspensji cząstek ciała stałego rozproszonych w ośrodku ciekłym.
- 3) W pracy P3 podano wartości potencjału dzeta poszczególnych materiałów w pH naturalnym. Pomiar tego parametru w szerszym zakresie pH umożliwiłby wyznaczenie punktów izoelektrycznych badanych ciał stałych, co niewątpliwie wzbogaciłoby ich charakterystykę.
- 4) W celu dokładnego wyznaczenia wielkości i znaku ładunku powierzchniowego ciała stałego należałoby zastosować np. metodę miareczkowania potencjometrycznego, która daje możliwość nie tylko określenia warunków elektrostatycznych panujących w układzie adsorpcyjnym, a także wyznaczenia punktów ładunku zerowego.
- 5) W jaki sposób dobierano równowagową naważkę ciała stałego do wyznaczania izoterm adsorpcji poszczególnych anionów? Uzyskane dane doświadczalne dopasowywano następnie modelem adsorpcji Langmuira.



- 6) Proces adsorpcji anionów prowadzono przez 24 h. Ustalano wyjściowe pH układu na wartość ok. 5. Czy kontrolowano ewentualne zmiany pH w przeciągu tego czasu i czy je korygowano?
- 7) Pomiary usuwania wybranych anionów nieorganicznych prowadzono w zakresie pH 3-5. Czy brano pod uwagę możliwość redukcji np. jonów Cr(VI) do Cr(III), która może mieć miejsce w tych warunkach, szczególnie w warstewce adsorpcyjnej? Odnosi się to także do innych badanych anionów.
- 8) Autorka precyzuje kierunki przyszłych badań, co jest bardzo cenne. Jeden z nich dotyczy regeneracji badanych materiałów, co jest ważnym kryterium ich praktycznego wykorzystania. Jakiego typu substancje będą użyte w tym celu? Czy rozważane są bardziej ekologiczne zamienniki klasycznie stosowanych odczynników desorbujących?
- 9) W tekście znajdują się nieliczne błędy edytorskie, np. niewłaściwe podano wartościowości Cr i Mo jako Cr(V) i Mo(V) (str. 12 i 29); zastosowano niepoprawną numerację rysunków od rys. 3 do 8, chociaż w tekście występują odniesienia do prawidłowych numerów.

Przedstawione powyżej uwagi, pytania lub sugestie nie umniejszają w żadnym stopniu wysokiej wartości merytorycznej zaprezentowanych wyników, a co szczególnie istotne nie wpływają na bardzo pozytywną ocenę recenzowanej dysertacji. Ich wskazanie może okazać się jednak przydatne w planowaniu przyszłych badań oraz podczas przygotowywania kolejnych opracowań naukowych.

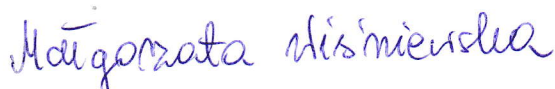
Na podstawie przeprowadzonej analizy rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Rybki stwierdzam, że recenzowana praca jest oryginalnym i wartościowym opracowaniem, które stanowi znaczące rozszerzenie wiedzy w dziedzinie otrzymywania, charakterystyki i wykorzystania warstwowych podwójnych wodorotlenków opartych na minerałach do usuwania wybranych anionów z fazy wodnej. Na podkreślenie zasługuje szeroki zakres wykonanej pracy doświadczalnej, a także umiejętność interpretacji danych uzyskanych przy zastosowaniu różnych technik pomiarowych. Wskazuje to na solidne podstawy naukowe Autorki, a także nowoczesne podejście do postawionego problemu badawczego. Dodatkowo, tematyka pracy bardzo dobrze wpisuje się w realizowane aktualnie strategie rozwoju technologii bardziej przyjaznych dla środowiska naturalnego, które ograniczają zużycie odczynników chemicznych.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Rybki spełnia kryteria określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca



2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668). Na tej podstawie wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej „Nauki o Ziemi i Środowisku” Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto składam wniosek o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej, motywując go aktualnością podjętej tematyki badawczej, jej rozległym zakresem, wysoką jakością prezentowanych wyników, ważnym aspektem praktycznym oraz istotnym wkładem uzyskanych rezultatów w istniejący stan wiedzy. Chciałabym podkreślić również nowatorskie podejście do postawionego problemu badawczego, a także samodzielność Doktorantki w jego rozwiązaniu. W mojej ocenie znacząca aktywność naukowa Pani mgr inż. Karoliny Rybki w pełni zasługuje na wyróżnienie.



Prof. dr hab. Małgorzata Wiśniewska

