

Kraków, dn. 07.09.2020

dr hab. inż. Jakub Matusik, prof. AGH
tel. (12) 617 5233, 601 774 615
e-mail: jmatusik@agh.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Sobolewskiej pt.: „Sorpcja chromu(VI) na modyfikowanych materiałach zeolitowych”

Formalną podstawą wykonania recenzji rozprawy jest pismo prof. dr hab. Daniela Słysia, Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka (Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza), z dnia 8 lipca 2020 roku.

1. Tematyka i cele pracy doktorskiej

Rozprawa doktorska poświęcona jest modyfikacji wybranych, naturalnych zeolitów surfaktantem HDTMA i wykorzystaniem otrzymanych materiałów mineralnych do adsorpcji jonów Cr(VI), zarówno w roztworach modelowych jak również z użyciem próbek rzeczywistych ścieków. W szczególności cele rozprawy obejmują: (i) prace badawcze nad optymalizacją procesu modyfikacji zeolitów surfaktantem HDTMA, (ii) optymalizacją warunków prowadzenia procesu adsorpcji w celu zmaksymalizowania efektywności usuwania jonów Cr(VI) oraz (iii) zidentyfikowania mechanizmów odpowiedzialnych za proces adsorpcji Cr(VI). Przeprowadzone badania miały na celu

rozwój tematyki związanej z projektowaniem barier aktywnych do ograniczania rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń jonowych, w tym Cr(VI), którego obecność jest efektem działań antropogenicznych.

2. Forma pracy doktorskiej i jej ogólna charakterystyka

Praca doktorska przygotowana została pod opieką dr hab. inż. Jolanty Warchoła, na Wydziale Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza. Praca przygotowana została w tradycyjnej formie książkowej i liczy 159 stron wraz z załącznikami. Została ona podzielona na 3 główne rozdziały: I. Część teoretyczna, II. Część badawcza i III. Literatura. Ostatni rozdział zawiera listę 306 cytowanych pozycji, w tym strony internetowe.

Na wstępie pracy doktorskiej Autorka zamieściła krótkie wprowadzenie, które można uznać za abstrakt podkreślający motywację podjęcia tematyki, prezentujący cele pracy oraz metodykę badań laboratoryjnych. Wprowadzenie nie zawiera jednak głównych wyników pracy i nie stanowi podsumowania pracy, które umieszczono na końcu tekstu. Na końcu pracy znajdują się również streszczenia w języku polskim i angielskim. Część teoretyczna wprowadza czytelnika w tematykę badawczą. W tym celu przedstawione zostały informacje związane z geochemią chromu, znanymi metodami jego usuwania oraz zaprezentowano charakterystykę modyfikowanych powierzchniowo zeolitów. Część pierwsza kończy się podsumowaniem, gdzie Autorka wskazuje jakie aspekty wykorzystania modyfikowanych zeolitów nie zostały dobrze poznane i wymagają dodatkowych badań. Stanowi to wstęp do określenia celów pracy, które zostały następnie opisane. Część badawcza pracy doktorskiej stanowi główny jej element i zawarte zostały w niej cele pracy, metodyka badań oraz wyniki i ich dyskusja.

Przyjęta przez Doktorantkę forma rozprawy doktorskiej jest dopuszczalna i zgodna ze stosowanymi i obecnie obowiązującymi aktami prawnymi.

3. Uwagi merytoryczne i dyskusyjne

W tym rozdziale przedstawiam kolejno uwagi i komentarze dotyczące merytorycznych kwestii związanych z badaniami przedstawionymi w pracy doktorskiej.

Podjęta przez Doktorantkę tematyka jest niewątpliwie ciekawa i istotna, lecz nie jest w pełni innowacyjna. Zagadnienia związane z modyfikacją powierzchni zeolitów przez

surfaktanty i wykorzystanie uzyskanych organo-zeolitów do adsorpcji anionów są dobrze udokumentowane w literaturze naukowej. W szczególności jest wiele prac dotyczących wykorzystania surfaktantu HDTMA do modyfikacji zeolitów i innych minerałów oraz wykorzystania ich do adsorpcji jonów Cr(VI). Wynika to z wysokiej skuteczności stosowania organo-zeolitów do tego celu. Tym samym ryzykowne było podjęcie prac w tym obszarze tematycznym i ten fakt może w pewnym stopniu utrudnić publikację otrzymanych wyników badań w czasopismach zagranicznych.

Pytanie: *Jaki jest wg. Doktorantki główny element innowacyjny przedstawionej pracy doktorskiej, który może być podstawą przygotowania wartościowej publikacji naukowej? Czy raczej wykonane badania są nastawione na wykorzystanie wyników w konkretnych aplikacjach i współpracę z przedsiębiorstwami przemysłowymi?*

I. Część teoretyczna

Część teoretyczna została poprawnie skonstruowana i jej analiza przez czytelnika w skuteczny sposób wprowadza w tematykę podjętych zagadnień badawczych. Wybrane kwestie wymagające wyjaśnienia opisuję poniżej.

Str. 29: *„Wydluzanie łańcucha grupy hydrofobowej powoduje zwiększenie tendencji do adsorpcji i tworzenia miceli”.* Jak rozumiana jest w tym stwierdzeniu adsorpcja? Czy chodzi tu wyłącznie o proces tworzenia się miceli?

Str. 31: *„Według Li i Bowmana [170], mechanizm sorpcji surfaktantu, obejmuje zarówno wymianę kationową HDTMA⁺/Na⁺, jak i adsorpcję”.* Biorąc pod uwagę, iż centra aktywne na powierzchni zeolitu związane są z obecnością kationów wymiennych (prostych np. Na⁺ lub organicznych typu HDTMA) jaka jest różnica w wymienionych mechanizmach wiązania? Czy w tym przypadku adsorpcja może wiązać się z brakiem uwalniania kationów wymiennych?

Str. 31: *„Guan i in. [175] potwierdzili oddziaływanie hydrofobowe związane z utworzeniem podwójnej warstwy HDTMA analizą termogravimetryczną TGA, jako pik utraty masy w temp. 230°C. Natomiast wiązanie elektrostatyczne związane z pojedynczą warstwą HDTMA, widoczne były jako pik w temp. 395°C”.* W cytowanej pracy analiza

termiczna umożliwiła odróżnienie materiałów pokrytych pojedynczą i podwójną warstwą HDTMA. Było to możliwe na skutek dużej różnicy w temperaturach rozkładu HDTMA bezpośrednio związanego z powierzchnią minerału a HDTMA związanego tylko poprzez oddziaływania hydrofobowe (druga warstwa). Czy podobna analiza została wykonana podczas prowadzenia badań poza pracą doktorską? Umożliwiłoby to potwierdzenie przypuszczeń m.in. o tworzeniu się niepełnej pierwszej warstwy, na której dochodzi do formowania drugiej warstwy HDTMA.

Str. 39: „Część materiałów ze względu na zbyt drobne uziarnienie wymaga scalania do postaci sprasowanego granulatu, pelletu, czy brykietów.” Czy granulacja jest konieczna dla zeolitów zastosowanych w pracy? Czy zaobserwowano spadek ciśnienia podczas prowadzenia eksperymentów w warunkach przepływowych podczas modyfikacji i sorpcji Cr(VI)?

II. Część badawcza

Część badawcza pracy przygotowana została w sposób przejrzysty i klarowny, w tym wysoka jest jakość załączonych rysunków i tabel. Wyjątki od tego stwierdzenia i kwestie wymagające wyjaśnienia opisuję poniżej.

Metodyka badań doświadczalnych

Str. 44: Do analizy stężenia Cr(VI) w roztworach wodnych stosowano metodę ICP-OES, która dostarcza informacji o całkowitym stężeniu Cr. Tym samym założono, iż nie dochodzi do redukcji Cr w roztworze w warunkach eksperymentu. Wyniki pokazują, że redukcja jednak zachodzi na powierzchni minerału. Czy w warunkach eksperymentu może dochodzić do uwalniania Cr(III) do roztworu wodnego, co jest niepożądane?

Str. 47: Do pomiaru ECEC zastosowano heksaminę kobaltową (CoHex) i TMA-Br jako cząsteczki sondy? Czy nie lepszym rozwiązaniem byłoby zastosowanie wprost HDTMA? Pomiar mógłby polegać na wysyceniu powierzchni zeolitu surfaktantem i później wielokrotne odpłukanie nadmiaru HDTMA wodą i etanolem. Następnie można dokonać pomiaru CHN do ustalenia pokrycia powierzchni przez HDTMA. Dzięki temu

wyeliminowane zostaną efekty steryczne związane z różną geometrią cząsteczek użytych jako sondy i tym samym różnic w pokryciu powierzchni minerału.

Str. 49: Na rysunku 11 przedstawiono skład mineralogiczny użytych próbek zeolitów. Brakuje jednak w pracy dyfraktogramów tych materiałów, które są kluczowe do oceny jakości próbek mineralnych. Sugeruję dołączyć stosowne figury do pracy.

Str. 50: W celu charakterystyki porowatości podane zostały średnie średnice porów dla zeolitów. Zeolity naturalne na ogół nie charakteryzują się monomodalnym rozkładem wielkości porów. W rezultacie średnia średnica porów nie jest reprezentatywna dla badanych materiałów. Wartościowe byłoby tutaj zaprezentowanie pełnego rozkładu wielkości porów, który mógłby ujawnić różnice w grupach porów dla 2 badanych próbek. Czy parametry teksturalne były ustalane dla wybranych próbek po modyfikacji? Takie badanie być może pomogłoby potwierdzić hipotezy z blokowaniem określonych grup porów po modyfikacji HDTMA.

Str. 54: „Opowiadając danej krotności masę HDTMA-Br rozpuszczono w wodzie dejonizowanej, której objętość dobierano tak, aby stężenie początkowe HDTMA-Br wynosiło odpowiednio...”. Czy dobór stężeń dokonany został w oparciu o eksperymenty wstępne, czy też na bazie danych literaturowych? Zakres dobranych stężeń przekracza graniczne stężenie tworzenia się miceli (CMC). Czy testowano wpływ niższych stężeń (< CMC) na efektywność modyfikacji?

Str. 59-60: W badaniach efektywności adsorpcji jedną z ważnych zmiennych jest gęstość zawiesiny (dawka sorbentu). W badaniach adsorpcji jonów Cr(VI) zastosowano gęstość zawiesiny równą 10 g/L. Czy wynikało to z wstępnych eksperymentów, czy też był inny powód?

Wyniki i ich omówienie

Modyfikacja zeolitów w warunkach nieprzepływowych

Str. 65: „*Tłumaczone jest to sorpcją micel, które w przeciwieństwie do zasorbowanych monomerów, formują bardziej uporządkowaną strukturę łańcuchów węglowych. Innymi słowy, warstwa podwójna jest ściślej upakowana, ma mniej „dziur”*”. Czy gęstość upakowania nie powinna być wyższa podczas adsorpcji monomerów? Często w toku prowadzenia eksperymentów odpowiednio rozcieńcza się roztwór modyfikanta, aby zmniejszyć stopień oddziaływania cząsteczek, co zwiększa efektywność adsorpcji.

Str. 67: „*Powierzchnia zewnętrzna ziaren klinoptylolitu jest płaska, natomiast powierzchnię chabazytu stanowią cylindryczne komory, co schematycznie przedstawiono na rysunku 19 [198]. Konsekwencją takiej budowy jest duża powierzchnia zewnętrzna Azew chabazytu, 3-krotnie większa niż Azew klinoptylolitu (tab. 8). Wyniki badań przedstawione na rysunkach 17 i 18 wskazują, że ilość zaabsorbowanego HDTMA (q_{eHDTMA}) na Ch-K-Na jest mniej więcej 3-krotnie większa niż na K-Na.*” Czy badania teksturalne umożliwiają potwierdzenie takiej hipotezy, poprzez wskazanie różnych grup porów (rozkład wielkości porów)? Jakie rozmiary mają pory pokazane na rysunku 19B?

Str. 74: „*W literaturze technicznej brak jest dyskusji na temat oddziaływania wartości tych parametrów na proces modyfikacji, mimo iż są to parametry w największym stopniu wpływające na stopień przereagowania oraz ekonomikę procesu w warunkach rzeczywistych. Ponieważ zależności pomiędzy tymi parametrami nie zawsze są liniowe, w związku z tym ich wartości muszą być opracowane eksperymentalnie dla każdego materiału zeolitowego.*” Czy wyniki otrzymane w pracy doktorskiej dotyczące modyfikacji zeolitu można w prosty sposób przenieść na większą skalę? Czy też konieczne jest przeprowadzenie stosownego, dodatkowego modelowania? Jakie inne zmienne mogą się pojawić w modyfikacji na większą skalę?

Modyfikacja zeolitów w warunkach przepływowych

Str. 79: W rozdziale 4.2.2 do badań nad modyfikacją HDTMA w układzie zamkniętym użyto wyłącznie zeolit K-Na? Czy był jakiś szczególny powód tego wyboru? W kolejnych rozdziałach ponownie badania prowadzone są na dwóch próbkach zeolitów: K-Na i Ch-K-Na.

Str. 81: „*Ich sorpcja (monomerów) zapewnia lepsze upakowanie „dziurawych” warstw organicznych.*” Dziurawych to określenie potoczne i powinno zostać zastąpione innym terminem. Czy są jakieś dowody na tworzenie się niepełnej warstwy organicznej? Czy można badania teksturalne po adsorpcji lub analiza termiczna próbek zeolitów pobranych w różnym stanie wysycenia HDTMA umożliwiłaby odpowiedź na to pytanie?

Analiza materiałów zeolitycznych modyfikowanych HDTMA

Str. 85: „*Okazało się, że materiały przemyte po modyfikacji etanolem $x = 1.0$ EtOH w celu usunięcia nadmiaru HDTMA, charakteryzują się mniejszym stopniem pokrycia HDTMA, K-HDTMA o 3%, a Ch-K-HDTMA o 1% niż materiały, które przemyto wodą dejonizowaną. Może to wynikać z:*

– *przyjęcia do obliczenia masy HDTMA z wzoru (1) zawyżonej wartości ECEC (tab. 9), ponieważ wartość ECEC odpowiadała ilości zasorbowanej na powierzchni zeolitów haksaminy kobaltowej, której średnica według [5]; 292] wynosi 0,6 nm i jest mniejsza od głowy HDTMA równej 0,694 nm (rys. – rozpoczęcia formowania warstwy podwójnej, przy nie w pełni uformowanej warstwie pojedynczej*”. Czy w pracy prowadzono próby zidentyfikowana, którejś z w/w hipotez? Myślę, że pomocne byłyby wspomniane w powyżej w recenzji badania termiczne oraz stosowanie w przyszłości cząsteczki modyfikanta również jako cząsteczki sondy do oznaczania ECEC.

Str. 87: „*Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że efektem przeprowadzenia modyfikacji K-Na oraz Ch-K-Na jest wygładzenie ich powierzchni zewnętrznej.*”.



Czy wg Autorki jest to związane z fizyczną „obróbką” ziaren minerałów podczas przepływu? Czy ma to również związek z adsorpcją?

Str. 87: Czy widma FTIR na rysunku 33 zostały znormalizowane względem wybranego pasma np. Si-O?

Str. 91: Na rysunku 35B próbka 1.0 EtOH ma potencjał dzeta równy 9 mV, co oznacza, iż utworzenie się pojedynczej warstwy HDTMA powoduje generowanie ładunku dodatniego i sprzyja w konsekwencji adsorpcji Cr(VI). Jakiego typu są to centra aktywne? Czy może wynika to z lokalnego tworzenia się warstwy podwójnej?

Sorpcja Cr(VI) na zeolitach modyfikowanych

str. 101: „Najprawdopodobniej sorpcja anionów Cr(VI) na zeolitach pokrytych pojedynczą warstwą organiczną HDTMA zachodzi w wyniku oddziaływań z hydrofilową aminą, głową surfaktantu, przyłączoną bezpośrednio do powierzchni zeolitu”. Czy ten mechanizm można określić jako strącanie na powierzchni zeolitu? W takiej sytuacji produkt reakcji HDTMA z Cr(VI) pozostaje związany z powierzchnią.

Str. 109: „Okazało się, że Ch-K-HDTMA w porównaniu do K-HDTMA zapewnia lepszą efektywność sorpcji Cr(VI). Jednak w przypadku materiałów modyfikowanych w warunkach przepływowych, stanowi to zaledwie 12% więcej zasorbowanego Cr niż na K-HDTMA. Jest to niewielki zysk w porównaniu z prawie 2-krotnie większą ilością surfaktantu użytego do modyfikacji Ch-K-Na.”

Str. 100: „Wyższe wartości q_{Cr} uzyskane dla Ch-K-HDTMA niż K-HDTMA, jak dyskutowano w p.II.4.1.4, wynikają z większej powierzchni zewnętrznej, co przekłada się na wyższe wartości stopnia pokrycia.”

Badania wykazały, iż materiał zeolitowy o wyraźnie gorszych parametrach teksturalnych, w tym przede o mniejszej powierzchni właściwej, po modyfikacji stał się efektywnym sorbentem jonów Cr(VI). Jego skuteczność była porównywalna do materiału zeolitowego chabazyt-klinoptylolit, a wyraźna różnica na jego niekorzyść była widoczna dla modyfikacji 1.0 ECEC (EtOH). Wydaje się, że stopień pokrycia związany

z wielkością ECEC nie jest jedynym i kluczowym parametrem wpływającym na adsorpcję Cr(VI). Jakie inne parametry powinny zostać uwzględnione?

Str. 101: „Według autorów pracy [202] dodatkowo w kwaśnym środowisku może dochodzić do podstawiania zasorbowanych kationów HDTMA⁺ przez H⁺. Innymi słowy może dochodzić do częściowej desorpcji kationów organicznych. Aby sprawdzić taką ewentualność, roztwory równowagowe dla $pH_{in} = 3$ po dekantacji w części zostały przepuszczone przez filtr strzykawkowy (MCE 0,2 μm , Whatman) i poddane analizie ICP (zał. 12).” Czy do potwierdzenia tej hipotezy nie lepiej byłoby wykonać pomiar OWO w roztworach po adsorpcji w celu oznaczenia ilości HDTMA?

Str. 108: „Sorpcja Cr(VI) zachodzi już na zeolicie modyfikowanym z krotnością $x = 1.0$ ECEC, jednak w ilościach nawet 3-krotnie mniejszych niż dla $x = 2.0$ ECEC”. Czy biorąc pod uwagę realne stężenia Cr(VI) w skażonym środowisku gruntowo-wodnym zasadne byłoby wykorzystanie zeolitu modyfikowanego ilością HDTMA 1.0 ECEC? W badaniach stosowano modelowe bardzo wysokie stężenie 750 mg/L, które raczej nie jest spotykane w środowisku. Ponadto, materiał 1.0 EtOH z pewnością byłby bardziej stabilny tzn. nie uwalniałby HDTMA do roztworów.

Str. 111: „Analizy SEM-EDS, FT-IR oraz XPS potwierdziły że Cr(VI) sorbuje się na powierzchni K-HDTMA modyfikowanego zarówno z krotnością $x = 1.0$ EtOH jak i 2.0 ECEC. Analiza XPS wykazała redukcję chromu. Uzyskane wyniki badań pozwalają przypuszczać, że najprawdopodobniej jony chromianowe mają dostęp do powierzchni zeolitu w nieszczelnych warstwach organicznych i oddziałują z występującymi tam jonami Fe⁺².” Niewątpliwie metoda XPS potwierdza redukcję Cr i hipoteza jonów Fe jako reduktora wydaje się słuszna. W dalszych badaniach można wykonać pomiar XPS dla próbek czystego zeolitu przereagowanego z Cr(VI), co może pomóc potwierdzić przypuszczenia.

Str. 112: „Uzyskane rezultaty pozwalają na stwierdzenie, że sorpcja Cr(VI) na pojedynczej warstwie organicznej zachodzi, według co najmniej dwu mechanizmów: (1) redukcji do Cr(III) i powierzchniowego strącania oraz (2) adsorpcji Cr(VI) do głów

surfaktantu.” Jak chemicznie możliwy jest mechanizm (2), skoro w tym przypadku surfaktant jest elektrostatycznie związany z powierzchnią zeolitu? Czy sugerują się częściowe niewysycenie ładunku części hydrofilowej cząsteczki, co pozwala na dodatkową adsorpcję Cr(VI)?

Oczyszczanie ścieków przemysłowych

W rozdziale 4.8 przedstawiono wyniki badań nad efektywnością sorbentów zeolitowych do oczyszczania 2 wybranych ścieków przemysłowych. Jest to bardzo ciekawy z punktu widzenia aplikacyjnego rozdział, który jednak został potraktowany jako dodatek do pracy. Wprawdzie zawarte tu dane nie potrzebne były do weryfikacji głównym celów pracy jednak są one niezwykle cenne. Dlatego moim zdaniem ten rozdział byłby o wiele bardziej ciekawy i czytelny gdyby Doktorantka przedstawiła wyniki analiz wód w mg/L i odniosła się do norm zawartości poszczególnych pierwiastków w wodach. Sposób prezentacji wyników w formie wielkości sorpcji (rys. 56 i 57) uniemożliwia szybką interpretację dla osób zainteresowanych wykorzystaniem danych w przemyśle. Z danych tych np. nie można odczytać jakie stężenie Cr(VI) było po zastosowaniu sorbentów. Ponadto można było również odnieść się do innych prac i zawartych w nich wyników i stworzyć krótką dyskusję.

Wnioski końcowe

Str. 122: *„Efektywność modyfikacji zeolitów z wykorzystaniem HDTMA-Br maleje wraz ze wzrostem temperatury roztworu modyfikanta”.* Wniosek ten nie jest poprawny, gdyż wraz ze wzrostem temperatury z 25°C do 40°C zaobserwowano zwiększenie efektywności. Efekt negatywny nastąpił podczas dalszego zwiększania temperatury do 60°C.

Str. 123: *„dając związki, które nie są związane z powierzchnią HDTMA-zeolitów i mogą być usunięte w procesie filtracji”.* Ciekawym uzupełnieniem badań byłaby próba przeprowadzenia reakcji jonów Cr(VI) z w roztworze HDTMA. Stracona w ten sposób sól alkiloamoniowa mogłaby być wykorzystana jako wzorzec do badań mechanizmów metodami FTIR, czy XPS.

Str. 123: „W wyniku badań wykazano przydatność zeolitów modyfikowanych powierzchniowo, a w szczególności klinoptylolitu do skutecznego usuwania Cr(VI) ze ścieków komunalnych i przemysłowych”. Jak wspominałem powyżej analiza tych wyników jest utrudniona. Z pewnością usuwanie Cr(VI) zachodzi, ale pozostaje pytanie, czy woda po reakcji spełnia stosowne normy, chociażby względem Cr(VI)?

4. Uwagi techniczne

W tym podrozdziale przedstawiam kolejno uwagi i komentarze dotyczące kwestii technicznych.

Wprowadzenie

W pracy stosowane są określenia: właściwości „aniono-sorpcyjne” i „kationo-sorpcyjne”. Sugeruję, aby w zamian używać pojęć właściwości „anionowymienne” i „kationowymienne”, które są precyzyjne i zgodne z odpowiednikami w literaturze światowej: „cation-exchange” i „anion-exchange” properties.

Str. 9: „...prowadzenia procesu z uwzględnieniem temperatury roztworu modyfikanta, jego stężenie i częstotliwości dawkowania...”. Powinno być „stężenia”.

I. Część teoretyczna

Str. 10: „Jego naturalnym źródłem są złoża mineralne takie jak krokoit...”. Krokoit jest minerałem, który może tworzyć nagromadzenia w formie złóż. Precyzyjniej jest napisać: „Jego naturalnym źródłem są minerały takie jak krokoit...”.

Str. 14: Nie zostało wskazane w pracy, czy figury przedstawione w części teoretycznej, m.in. Rys. 2 i 3 przedstawiające występowanie różnych form jonowych Cr(VI) w zależności od pH i stężenia, są autorstwa Doktorantki, czy też zostały zaczerpnięte z literatury. Proszę o wyjaśnienie.



Str. 16: „Do usuwanie związków chromu...”. Powinno być „usuwania”.

Str. 19: „...w środowisku kwasowym pod wpływem fotokatalizatora, anotaz (TiO₂), w obecności jonów Fe(III)...”. Właściwa nazwa minerały to anataz.

Str. 20: „Ciśnieniowe techniki membranowe umożliwiają obniżenia stężenia chromu z 10 do 0,01 g/dm³”. Powinno być „obniżenie”.

Str. 24: „Charakteryzują się one dużym polem powierzchni adsorpcyjnej w zakresie 343-2522 m²/g”. W tym miejscu w tekście jak również w innych miejscach w pracy stosowane jest pojęcie „pole powierzchni adsorpcyjnej”. Jest to niewłaściwe określenie. Sugeruję stosować pojęcie powierzchni właściwej lub powierzchni właściwej specyficznej (ang. specific surface area). Pojęcie to ma swoją jednoznaczną definicję w badaniach tekstury materiałów porowatych i wyrażane jest w m²/g.

Str. 27: W rozdziale 3.1 podane zostały przykłady surfaktantów stosowanych do modyfikacji zeolitów. Brak jest jednak odniesień do stosowanej literatury, w której te konkretne cząsteczki zostały zastosowane. Czy przedstawiona lista związków jest kompletna, czy są to tylko przykłady?

Str. 32: „Największą ilość zaadsorbowanego HDTMA odnotowano dla mordenitu, a najmniejszą dla klinoptylolitu”. Brak jest tutaj odniesienia do literatury. Nie jest jasne, czy cytowane poniżej prace odnoszą się do tego stwierdzenia.

Str. 32: „...aby wnikać w głąb struktury zeolitów (za małe średnice kanałów sorpcyjnych), dlatego też zmiana ładunku elektrostatycznego obejmuje jedynie jego zewnętrzną powierzchnię zeolitu [177]. Molekuła HDTMA-Br ma średnicę głowy zbyt dużą (rys. 5).”. Do definiowania elementów cząsteczek surfaktantów w literaturze są stosowane określenia jak „głowa amoniowa” (ang. ammonium head-group). Sugeruję również w dyskusji o interakcji takich cząsteczek z materiałem porowatym stosować określenia jak „efekt steryczny”, „dopasowanie steryczne” itp. Określenia te odnoszą się

do możliwości interakcji na granicy faza stała/cząsteczka wynikających z przestrzennych cech cząsteczek.

Str. 39: „*W praktyce zakłady przemysłowe uzgadniają z odbiorą*”. Powinno być „odbiorcą”.

II. Część badawcza

Metodyka badań doświadczalnych

Str. 45: Czy na pewno temperatura odgazowania próbek przed analizą teksturalną to tylko 22°C? Przy opisie metodyki pomiarów teksturalnych bardzo istotne jest również podanie jakie modele matematyczne stosowane były do wyliczeń parametrów teksturalnych. Wprawdzie częściowo są one podawane przy okazji komentowania wyników, lecz powinny być one podane w części metodyka pracy.

Str. 45: W części opisującej metodą ATR-FTIR bardzo ważne jest podanie sposobu przygotowania próbki, niezależnie jak było to proste. Czy próbka była umieszczana na kryształach analizującym w formie zawiesiny wodnej i następnie suszona? Czy stosowano bezpośrednio proszek?

Str. 46: „*Ogólnie, widma XPS cechuje niska rozdzielczość, dlatego po korekcji tła widma, pasma energetyczne były odpowiednio „rozplatanie” na piki składowe (ang. multi peak fitting)*”. Sugeruję stosować określenie „dekompozycja pików”, które funkcjonuje w literaturze w zamian za „rozplatanie”.

Str. 49: W tabeli 7 prezentującej wyniki analiz XRF zastosowana ilość miejsc po przecinku jest jedynie matematycznie poprawna, jednak nie ma fizycznego sensu. Taka dokładność analizy nie jest możliwa tą metodą. Uwaga ta dotyczy również innych prezentowanych danych m.in. tabeli 8. Sugeruję brać pod uwagę rzeczywiste poziomy wykrywalności i oznaczalności dla danych metod analitycznych.

Str. 50: W przypadku podawania danych, które uzyskano z wielu powtórzeń analiz (duplikaty/triplikaty) m.in. dane z tabeli 9, bardzo ważne i cenne jest podanie błędu analizy lub precyzji pomiarów w formie np. odchylenia standardowego. Brak jest takich danych w recenzowanej pracy doktorskiej, a wielkość błędu jest kluczowa przy interpretacji wyników.

Str. 50: „*struktura geometryczna powierzchni*”. Sugeruję stosować poprawny termin - parametry teksturalne.

Str. 54: Rysunek 16 stanowi podsumowanie warunków modyfikacji zeolitów. Brakuje jednak na schemacie, dla niektórych wariantów modyfikacji, krotności stosowanego modyfikanta w stosunku do ECEC. Utrudnia to odnalezienie się w metodyce badań.

Wyniki i ich omówienie

Str. 64: „...wyniki badań ilości zasorbowanego HDTMA...”. W tym miejscu, ale również w innych w pracy pojawia się określenie „zasorbowanego”, które sugeruję zamienić na „zaadsorbowanego”. To drugie jest poprawne i jest stosowane w pracy w niektórych miejscach. Wymaga to ujednolicenia.

Str. 78: „Uzyskane wyniki badań pozwalają na stwierdzenie, że wraz ze wzrostem wartości natężenia przepływu roztworu modyfikanta wartość SP_{HDTMA} uległa obniżeniu w przypadku obiegu zamkniętego”. Powinno być: „...w przypadku obiegu otwartego.”

Str. 91: „Ch-K-HDTMA zasorbowano się na próbkach zeolitu charakteryzujących się największą efektywnością modyfikacji”. Powinno być: „...największą efektywnością...”.

Str. 103: Podczas opisu wyników FTIR stosowane są błędnie określenia „piki”, „piki zarejestrowane w pasmach”, np.: „Według autorów prac [168, 197] piki zarejestrowane w pasmach $820-680\text{ cm}^{-1}$, $1500-1400\text{ cm}^{-1}$ i $3050-2800\text{ cm}^{-1}$ są charakterystyczne dla surfaktantu.”. Sygnały analityczne na widmach spektroskopowych to pasma absorpcyjne i jest to jedyne właściwe określenie. W przykładzie podanych powyżej

można zastosować poprawne określenie: „...pasma zarejestrowane w zakresie 820-680 cm^{-1} ...”.

Str. 118: „*As (V) w warunkach tlenowych: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- i HAsO_4^{2-} .*” Określenie As(V) w warunkach sugeruję zamienić na: „As(V) w postaci oksyanionów...”.

5. Ocena ogólna pracy doktorskiej

Przedstawiona rozprawa pomimo szeregu uwag, które wskazałem w rozdziałach 3 i 4 recenzji jest wartościowym opracowaniem interdyscyplinarnym z pogranicza inżynierii materiałów mineralnych i ochrony środowiska. Praca składa się z odpowiednio skonstruowanej części teoretycznej i właściwie zaplanowanej części badawczej. Wyniki są zaprezentowane w sposób jasny i przejrzysty z wyjątkami wspomnianymi powyżej.

Uzyskana i przedstawiona wiedza z pewnością wzbogaci literaturę dotyczącą modyfikacji zeolitów surfaktantami i ich wykorzystaniem do adsorpcji anionowych form pierwiastków. W szczególności cenne są wykonane badania dotyczące optymalizacji warunków modyfikacji zeolitów surfaktantem HDTMA. Wyniki jednoznacznie pokazują jakie parametry są kluczowe podczas prowadzenia tego procesu. Wykazano również, iż sposób modyfikacji ma przełożenie na efektywność adsorpcji Cr(VI).

Pewien niedosyt pozostawia rozdział dotyczący oczyszczania ścieków, o czym wspominam powyżej. Do przemyślenia jest również wykonanie dodatkowych badań nad selektywnością sorbentów zeolitowych w eksperymentach, gdzie stężenia Cr(VI) są dużo niższe niż zastosowane w pracy. Autorka sama we wprowadzeniu wskazuje, iż sorbenty konkurencyjne (węgle aktywne i żywice jonowymienne) charakteryzują się niską selektywnością. Po uzupełnieniu wyników zachęcam Doktorantkę do przygotowania publikacji, która opublikowana w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym będzie najbardziej wartościowym efektem jej prac badawczych.

6. Ocena końcowa pracy doktorskiej

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Sobolewskiej pt.: „**Sorpcja chromu(VI) na modyfikowanych materiałach zeolitowych**” spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w ustawie z dnia 13 marca 2003 roku

o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595, z późn. zm.). Wobec powyższego, wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Pauliny Sobolewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,

Jakub Matusik



WGGiOŚ