

Dr hab. inż. Małgorzata Franus, prof. uczelni
Politechnika Lubelska
Wydział Budownictwa i Architektury
Katedra Budownictwa Ogólnego
Ul. Nadbystrzycka 40
m.franus@pollub.pl

Lublin, 04.09.2020r.

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Pauliny Sobolewskiej

pt. „Sorpccja chromu(VI) na modyfikowanych materiałach zeolitowych”

Przedmiot i podstawa opracowania recenzji

Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy problematyki z zakresu inżynierii środowiska i mieści się więc w dziedzinie nauk technicznych, dyscyplinie inżynierii środowiska. Przedmiotem oceny, zgodnie z art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65 poz. 595), jest sprawdzenie czy praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, czy wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie oraz jego umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Formalną podstawą przygotowania opracowania jest Pismo Pana Prof. dr hab. inż. Daniela Słyś, Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynierii Środowiska, Górnictwo i Energetyka na Wydziale Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej, z dnia 1 lipca 2020 roku, powierzającego mi wykonanie oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Sobolewskiej na temat „*Sorpccja chromu(VI) na modyfikowanych materiałach zeolitowych*”.

Tematyka i zawartość rozprawy

Pani mgr inż. Paulina Sobolewska wykonała pracę doktorską pod opieką Pani dr hab. inż. Jolanty Warchoń, prof. uczelni na Wydziale Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej znanego specjalisty między innymi z fizykochemii procesów sorpcyjnych jonów metali oraz związków organicznych na nieorganicznych sorbentach naturalnych i syntetycznych.

Recenzowana praca dotyczy bardzo aktualnego tematu zastosowania modyfikowanych zeolitów do usuwania oksyanionów Cr(VI). Doktorantka modyfikowała sorbenty przy użyciu HDTMA-Br z zastosowaniem reaktora nieprzepływowego i przepływowego z obiegiem otwartym lub zamkniętym z uwzględnieniem temperatury roztworu modyfikanta, jego stężenia i częstości dawkowania. Następnie usuwała oksyaniony Cr(VI) w warunkach nieprzepływowych, skupiając się na wyznaczeniu izoterm i kinetyki sorpcji. W tej części badań określiła wpływ sposobu modyfikacji zeolitów oraz odczynu pH roztworu Cr(IV) na efektywność procesu. Dokonała również analizy powierzchni sorpcyjnej badanych zeolitów przed i po modyfikacji oraz przed i po sorpcji jonów Cr(IV), w celu wyjaśnienia mechanizmu samej modyfikacji, jak i sorpcji chromianów. Wszystkie badania przeprowadziła w szerokim zakresie stężeń, z zamiarem wykorzystania uzyskanych wyników do weryfikacji modeli matematycznych. Ważnym elementem poznawczym było

zastosowanie organo-zeolitów do usuwania Cr(VI) z rzeczywistych ścieków przemysłowych i ocena wpływu jonów konkurencyjnych na efektywność sorpcji.

Zatem tematyka recenzowanej rozprawy jest jak najbardziej aktualna i dotyczy zagadnień o dużej wartości poznawczej. Biorąc pod uwagę fakt, że związki chromu są jednym z najbardziej rozpowszechnionych zanieczyszczeń, których niewielkie ilości wpływają bardzo niekorzystnie na ludzi jak i środowisko, co jest poważnym problemem. Zagadnienia poruszane przez Autorkę są z pewnością bardzo istotne z punktu widzenia ochrony zdrowia i środowiska człowieka. Powierzchniowo modyfikowane zeolity o nieco mniejszej pojemności sorpcyjnej ale i niższej cenie niż komercyjne sorbenty mogą przyczynić się do oczyszczania ścieków komunalnych i przemysłowych, oczyszczania wód obiegowych oraz budowy przepuszczalnych barier aktywnych zabezpieczających środowisko wodno-gruntowe.

Problematyka podjęta przez Doktorantkę w pracy jest dodatkowo interesująca pod względem analitycznym. Kunszt analizy doboru i warunków optymalizacji procesu usuwania chromu(VI) z roztworów wodnych i ścieków rzeczywistych wskazuje, że wykazała się ogromną wiedzą chemiczną oraz błyskotliwością analityczną.

Charakterystyka i ocena pracy

Rozprawa Pani mgr inż. Pauliny Sobolewskiej napisana jest z zachowaniem klasycznego układu i standardu rozpraw doktorskich w reprezentowanej dziedzinie. Praca sprawia dobre, początkowe wrażenie za sprawą strony wizualnej. Jest opatrzona bardzo licznymi tabelami, rysunkami, co znacznie ułatwia czytanie i zrozumienie tekstu.

Dysertacja składa się z wnikliwej analizy aktualnego stanu wiedzy oraz rozbudowanej części badawczej. Powyższa struktura jest poprawna w ogólnym zarysie, jednakże poprzez takie, a nie inne numerowanie rozdziałów, Doktorantka zawarła wyniki badań w części opisującej metodykę badań, a wydaje się, że tekst ten powinien zostać umieszczony w rozdziale „Wyniki i ich omówienie”. Zawartość pracy jest zgodna z jej tytułem, a układ jest logiczny i spójny (za wyjątkiem: patrz uwaga wyżej).

Rozprawa doktorska została napisana w języku polskim, liczy 159 stron, na których między innymi zamieszczono 57 rysunków, 35 tabel oraz 19 załączników. Zestawienie wykorzystanych źródeł obejmuje 306 pozycji literaturowych, na które składają się głównie artykuły zamieszczone w fachowych czasopismach naukowych oraz monografiach. Części literaturowa i badawcza są poprzedzone spisem skrótów i symboli używanych w pracy, a na końcu rozprawy Autorka przedstawiła streszczenie, abstract oraz w formie załączników, rysunków i tabel osiągnięte przez siebie wyniki analiz. Cytowana literatura i jej właściwy dobór świadczy, że Doktorantka bardzo dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy dotyczącej usuwania chromu (VI) przez szereg surowców mineralnych. Na szczególne podkreślenie zasługuje skrupulatność opisu części doświadczalno-analitycznej aktywacji i modyfikacji zeolitów w warunkach przepływowych i nieprzepływowych, sorpcji Cr(VI) na SMZ z uwzględnieniem zmiennych warunków procesowych, rzetelna dbałość o szczegóły w opisie przedstawianych rezultatów oraz dobra jakość opracowania wyników, w tym również pod względem stylistycznym.

Rozprawa zawiera spójne Wprowadzenie, w którym Autorka uzasadniła istotę i znaczenie podjętych badań, opis konwencjonalnych metod oczyszczania wody, alternatywnych tanich sorbentów w postaci zeolitów charakteryzujących się dużym powinowactwem do chromu oraz formach ich chemicznej modyfikacji w celu nadania im zdolności aniono-sorpcyjnych.

Część teoretyczna obejmuje 39 stron i składa się z czterech rozdziałów. Rozdział pierwszy poświęcony jest pochodzeniu i formom występowania chromu oraz jego wpływie na organizmy żywe. Autorka szczegółowo opisuje źródła naturalne i antropogeniczne chromu oraz wskazuje jego szerokie zastosowanie w wielu stopach metali, do chromowania ochronnego i dekoracyjnego stalowych i mosiężnych detali, jako katalizatory w procesach polimeryzacji, utleniacze w syntezie organicznej, surowce w przemyśle perfumeryjnym, pigmenty, składniki środków konserwujących drewno i fungicydów (chromiany i dichromiany), do produkcji materiałów ogniotrwałych (chromit), środków piorących i materiałów światłoczułych w fotografii. W dalszej części Doktorantka przedstawia stężenia Cr(VI) w powietrzu atmosferycznym na terenach uprzemysłowionych i silnie zurbanizowanych, w glebach, wodach rzek, osadach dennych, w wodach morskich i gruntowych oraz formy ich występowania. Na tym tle, w następnym rozdziale Autorka umiejętnie omawia wpływ Cr(III) i Cr(VI) na organizmy żywe i jego dopuszczalne stężenia. Związki Cr(III) już nawet w ilościach śladowych są toksyczne dla organizmu człowieka. Ich wchłanianie następuje przez układ oddechowy, pokarmowy oraz skórę. Długotrwała ekspozycja prowadzi do uszkodzenia błon śluzowych, perforacji przegrody nosowej i owrzodzenia. Spożywanie płynów i pokarmów zanieczyszczonych związkami Cr(VI) skutkuje uszkodzeniem wątroby i nerek, rakiem jamy ustnej i jelita cienkiego, niedorozwojem płodu, nowotworem płuc i oskrzeli, a jest wynikiem wysokiej bioprzyswajalności Cr(VI). Również destrukcyjny jest wpływ Cr(VI) na faunę i florę. Skutkiem jego oddziaływania są zmiany strukturalne i fizjologiczne, prowadzące do uszkodzenia skrzeli i zmiany w brodawkach układu wydalniczego, makrobezkręgowców bentosowych. Może nastąpić również wydłużenie, opóźnienie lub całkowite zahamowanie wzrostu bakterii lub glonów, uszkodzenie stożków wzrostu oraz korzeni roślin, czego konsekwencją jest więdnienie i chloroza liści.

W rozdziale drugim Autorka dokonała krytycznego przeglądu fizyczno-chemicznych metod usuwania chromu z roztworów wodnych takich jak strącanie chemiczne, redukcja do Cr(III), ekstrakcja rozpuszczalnikowa, procesy membranowe ze wskazaniem na wady i zalety tych metod. Szczegółowo charakteryzuje metody sorpcyjne takie jak wymiana jonowa, adsorpcja i biosorpcja. Na podkreślenie zasługuje skrupulatność z jaką dokonała przeglądu szerokiej gamy żywic jonowymiennych, węgli aktywnych, surowego i modyfikowanego chitozanu usuwających efektywnie jony Cr(VI) na podstawie zbioru właściwej i aktualnej literatury.

Rozdział trzeci dotyczy powierzchniowej modyfikacji zeolitów naturalnych. Poprzez związki powierzchniowo-czynne, które różnią się budową przestrzenną. Podzielić je można na organiczne z kationem amoniowym, imidazolowym, pirydyniowym czy guanidynowym, z jedną lub większą liczbą krótko- lub długołańcuchowych grup alkilowych. Uzupełnieniem trafnym rozdziału jest schematyczne przedstawienie w postaci rysunków budowy kationu heksadecylotrimetyloaminy (HDTMA), a także mechanizmu modyfikacji powierzchni zeolitu naturalnego przy użyciu surfaktantu HDTMA-Br wraz z rozbudowanym opisem procesu sorpcji.

Udoskonaleniem rozdziału jest opis zastosowania modyfikowanych zeolitów (SMZ) poprzez zbiorcze zestawienie różnych surfaktantów stosowanych do modyfikacji zeolitów oraz wartości efektywności przedstawione w formie tabeli. Informacje dostępne w literaturze wskazują, że na efektywność sorpcji Cr(VI) z zastosowaniem modyfikowanych zeolitów znaczący wpływ mają takie właściwości użytego środka modyfikującego jak budowa strukturalna, długość łańcucha alifatycznego, stężenie, rozmiar strukturalny w tym głównie wielkość głowy surfaktanta

oraz rodzaj anionu użytej do modyfikacji soli. Do matematycznego opisu równowagi i kinetyki sorpcji Cr(VI) na SMZ Autorka wymienia szereg modeli.

Doktorantka opisuje również zastosowanie modyfikowanych zeolitów do usuwania szeregu związków ropopochodnych, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, heksanu, zanieczyszczeń fenolowych, kwasu humusowego, bisfenolu A, barwników typu czerwień Kongo, mytotoksyn, kwasów fulwowych oraz wirusów i bakterii z wody.

Część literaturową rozprawy kończy rozdział podsumowujący, który ma bardzo dużą wartość jako materiał źródłowy, ponadto uzasadnia celowość podjętych badań eksperymentalnych. Zatem uwzględniając powyższe informacje można stwierdzić, że temat podjętej pracy doktorskiej przez Doktorantkę znajduje się w nurcie związanym z poszukiwaniem nowych i doskonaleniem istniejących technologii oraz materiałów sorpcyjnych i ma charakter poznawczy.

Dobra znajomość stanu wiedzy i aktualnej tematyki badawczej pozwoliła Autorce dysertacji sformułować w części drugiej rozprawy następujące tezy pracy:

- uzyskanie efektywnego sorbentu anionów Cr(VI) wymaga doboru sposobu i warunków modyfikacji zeolitów,
- dobór modelu matematycznego do opisu równowagi i kinetyki sorpcji Cr(VI) powinien być poprzedzony szczegółową analizą mechanizmu zachodzącego procesu.

Celem recenzowanej pracy była modyfikacja powierzchni naturalnych zeolitów w aspekcie ich zastosowania do sorpcji jonów Cr(VI) z roztworów wodnych. Celem użytecznym było uzyskanie efektywnego materiału sorpcyjnego do budowy przepuszczalnych barier aktywnych, zabezpieczających środowisko gruntowo-wodne przed wnikaniem szkodliwych dla zdrowia jonów Cr(VI).

Przyjęty przez Autorkę plan badań, wynikający z postawionej tezy obejmuje etapy:

- przegląd literatury na temat modyfikacji zeolitów naturalnych i ich zastosowania do usuwania Cr(VI) z roztworów wodnych,
- dobór sposobu modyfikacji i dawki modyfikanta do uzyskania maksymalnej pojemności sorpcyjnej Cr(VI),
- ustalenie możliwie najkorzystniejszych warunków sorpcji jonów Cr(VI) na modyfikowanych zeolitach,
- analiza materiałów sorpcyjnych: przed i po modyfikacji oraz po sorpcji jonów Cr(VI),
- określenie wpływu jonów konkurencyjnych na efektywność usuwania Cr(VI) ze ścieków przemysłowych,
- badanie kinetyki i wyznaczenie izoterm sorpcji Cr(VI),
- modelowanie równowagi i kinetyki sorpcji Cr(VI).

Rozdział drugi części badawczej obejmuje dokładny opis metodyki realizowanych badań i pod względem merytorycznym nie budzi najmniejszych zastrzeżeń. W rozdziale 2. Metodyka badań doświadczalnych; 2.3. Materiały zeolitowe i ich obróbka wstępna; 2.3.1. Użyte tufy i ich analiza, Doktorantka dokonuje charakterystyki klinoptilolitu i chabazytu. Zdaniem recenzenta stosunkowo mało uwagi Doktorantka poświęciła wnikliwej charakterystyce tych materiałów, która raczej powinna zostać przedstawiona w części teoretycznej rozprawy. Również wyniki badań składu chemicznego, składu mineralogicznego, szeregu zawartości kationów wymiennych w strukturze zeolitów, parametry strukturalne, całkowita i zewnętrzna pojemność kationowymienna, morfologia powierzchni surowego klinoptilolitu (K) i chabazytu-klinoptilolitu powinny być zaprezentowane w rozdziale 4. Wyniki i ich omówienie.

W części doświadczalnej Doktorantka przedstawia założenia dla eksperymentu związanego z modyfikacją zeolitów i wyborem stężenia HDTMA-Br użytego do modyfikacji w warunkach nieprzepływowych i przepływowych w obiegu zamkniętym i otwartym. Według recenzenta istotne dla czytelnika jest schematyczne przedstawienie przez Autorkę zestawienie warunków modyfikacji zeolitów, które ułatwiają lepsze zobrazowanie chociażby różnic pomiędzy stosowanymi metodami.

W kolejnych rozdziałach Doktorantka ukazuje metodykę sorpcji Cr(VI) na zmodyfikowanym klinoptilolicie (K-HDTMA) i chabazycie-klinoptilolicie (Ch-K-HDTMA) w warunkach nieprzepływowych stosując metodę statyczną i określając wpływ stężenia początkowego roztworów chromu ($C_0 = 0,5 \div 750 \text{ mg/dm}^3$) i odczynu ($\text{pH} = 3, 5 \text{ i } 7$) oraz kinetykę sorpcji Cr(VI) o zmiennych stężeniach początkowych i czasach kontaktu na zmodyfikowanych zeolitach. Ważnym elementem badań Autorki było zastosowanie (SMZ) do usuwania Cr(VI) ze ścieków komunalnych i przemysłowych oraz szczególnie opisana metodyka obliczeń modelowych, kinetyki reakcji sorpcji.

Rozdział czwarty dysertacji liczący 54 strony obejmuje wyniki badań i ich omówienie. Oba te rozdziały zawierają ogrom badań, w wystarczającym stopniu charakteryzujących zarówno modyfikację zeolitów, sorpcję Cr(VI) na zeolitach, modelowanie równowagi i kinetyki sorpcji oraz oczyszczanie ścieków przemysłowych.

Na szczególnie podkreślenie zasługuje fakt, że podczas dyskusji rezultatów badań własnych Doktorantka konfrontuje z dostępnymi danymi literaturowymi, co sprawia, że interpretacja ich jest przekonująca i dogłębna.

Tak bogaty program badań doświadczalnych i modelowych został podsumowany we wnioskach końcowych.

Zatem strukturę recenzowanej rozprawy doktorskiej oceniam jako poprawną, sugeruję jedynie zmianę kolejności rozdziałów (proszę spojrzeć: uwaga powyżej).

Mimo bardzo licznych i wartościowych elementów dysertacji doktorskiej Pani mgr inż. Pauliny Sobolewskiej recenzent przedstawia poniżej wybrane usterki terminologiczne oraz drobne błędy językowe:

- w rozprawie stosowana jest pisownia zeolitu naturalnego jako klinoptilolitu. Poprawna pisownia tego minerału to klinoptilolit (Bolewski, Manecki 1993),
- podpisy pod rysunkami, opisy tabel i fotografii nie powinno się kończyć kropkami,
- numeracja tabel, rysunków, fotografii powinna być dwuczłonowa, z podaniem numeru rozdziału,
- w skrócie „wg” pojawia się kropka (na przykład strona 36, wers 17 od góry). Niestety umieszczenie kropek w skrótach, w których ostatnia litera jest zarazem ostatnią literą wyrazu jest przez Słownik Ortograficzny Języka Polskiego zaliczane jako błąd ortograficzny. Usterki tego rodzaju zdarzają się bardzo często w renomowanych czasopismach, zatem nie należy przywiązywać do nich znacznej uwagi,
- str. 4, wiersz 21 (od góry), jest Sorpcji (VI), a powinno być „Sorpcja Cr(VI)”,
- str. 5, wiersz 1 („od dołu”), jest „nanofiltracji”, a powinno być „nanofiltracja”,
- str. 6, wiersz 28 (od góry), jest „dyfrakcji rentgenowska”, a powinno być „dyfrakcja rentgenowska”,
- str. 19, wiersz 2 (od góry), jest „anotaz”, a powinno być „anantaz”,
- str. 30, rysunek 6 jest opisany „warstwa podjedyncza” (hemimicela), a powinien być opisany „warstwa pojedyncza” (hemimicela),
- str. 33, wiersz 11 (od góry), jest „różnica w efektywność”, a powinno być „różnica w efektywności”,
- str. 35, str. 50 proponuję pisownię „około”, a nie „ok.”,

- str. 50, wiersz 5 (od góry), jest „powierzchnie”, powinno być „powierzchnię”,
- str. 52, wiersz 6 (od dołu) jest „obniżona”, a powinno być „obniżoną”,
- str. 59, wiersz 9 (od dołu) jest „wodą dejonizowana”, a powinno być „wodą dejonizowaną”,
- str. 67, wiersz 12 (od dołu) jest „w reaktora z mieszałem”, powinno być „reaktora z mieszałem”,
- str. 69, wiersz 5 (od góry), jest „6 godzinny”, powinno być „6-godzinny”,
- str. 69, wiersz 8 (od góry), jest „wyższa efektywność”, powinno być „wyższą efektywność”,
- str. 73, wiersz 10 (od dołu), jest „rozbieżności”, powinno być „rozbieżność”,
- str. 80, wiersz 5 (od góry), jest „wyniki badań wskazywały”, powinno być „wyniki badań wskazują”,
- str. 82, wiersz 8 (od dołu), jest „pokrycia warstwą podwójna” powinno być „pokrycia warstwą podwójną”,
- str. 84, wiersz 3 (od góry), jest „lepsze efekt procesu” powinno być „lepsze efekty procesu”,
- str. 90, wiersz 10 (od góry), jest „Wyższa energii wiązania” powinno być „Wyższa energia wiązania”,
- str. 94, 97 – sugeruję zmianę koloru czcionki wyrażen Cr(VI), Ch-K-HDTMA, K-HDTMA na czarną,
- str. 94, wiersz 10 (od góry), jest „efektywność modyfikacji” powinno być „efektywnością modyfikacji”,
- str. 94, wiersz 17 (od góry); str. 97, wiersz 6 (od dołu); str. 101, wiersz 2 (od góry); str. 105, wiersz 1 (od góry); jest Cr, powinno być Cr(VI),
- str. 96, wiersz 3 (od góry), jest „podstawienia dwu moli” powinno być „podstawienia dwóch moli”,
- str. 99, wiersz 14 (od góry) jest „Lepsza efektywnością” powinno być „Lepszą efektywnością”,
- str. 100, wiersz 4 (od dołu), jest „wzrost efektywność”, powinno być „wzrost efektywności”,
- str. 101, wiersz 8 i 9 (od dołu) jest „dla krotnością”, powinno być „dla krotności”,
- str. 103, wiersz 6 (od dołu), jest „szkieletu glinowo krzemowego”, a lepiej napisać z myślnikiem „szkieletu glinowo - krzemowego”,
- str. 104, wiersz 2 (od góry), powinno być „przesunięcie pasm”, a nie „przesuniecie pasm”,
- str. 112, wiersz 6 (od dołu), powinno być „niemniej” pisane razem, a nie osobno,
- str. 119, Doktorantka wymienia kationy Ca, Fe, K, Ni, Cl czy Cr wpisując ich wartościowość lub nie. Proszę o ujednoczenie tej pisowni ze wskazaniem na opis wartościowości pierwiastków całej rozprawie,
- str. 119, wers 15 (od góry) Doktorantka opisuje: „jest więcej niż 2-krotnie mniejsza”. Recenzent sugeruje zmianę stylu,
- str. 123, wers 9 (od dołu) jest „sorpcje kationów”, powinno być „sorpcję kationów”,
- str. 123, wers 10 (od góry) jest „dając związki”, powinno być „tworząc związki”,
- w rozprawie, w wielu miejscach Doktorantka pisze środki „powierzchniowo czynne” oraz „pseudo drugiego rzędu” oraz „pseudo reakcyjnymi” bez myślnika, a w innych rozdziałach z myślnikiem. Proponuję zachować jednoznaczną pisownię,

- Doktorantka czasami używa pisowni „oksyaniony” (na przykład na stronie 23, 24, 123), a w innej części rozprawy „oxyaniony” (na przykład strona 18, 32). Proponuję zachować jednoznaczną pisownię.

Recenzent pragnie również podkreślić, iż przedstawione w recenzji zastrzeżenia nie mają wpływu na pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Pauliny Sobolewskiej, która wiele wnosi w obszar dyscypliny naukowej jaką jest inżynieria środowiska. Wymaga to jednak dokonania w niej poprawek, ponieważ wartość tekstu obniżają usterki natury redakcyjnej, których usunięcie uważam za niezbędne przed opublikowaniem pracy.

Ocena merytoryczna rozprawy

Moim zdaniem podjęte przez Doktorantkę zagadnienie jest bardzo aktualne, a jego ujęcie w formie kompleksowej – od analizy zeolitów, ich modyfikację, następnie sorpcję Cr(VI) i ostatecznie modelowanie równowagi sorpcji, bardzo ciekawe.

Na podstawie przeprowadzonych komplementarnych badań Doktorantka potwierdziła postawione cele i wskazała istotne przyczynki do poznania nowej wiedzy w zakresie poznawczym i aplikacyjnym, z których najważniejsze to:

- modyfikacja organiczna klinoptilolitu (K) oraz chabazytu i klinoptilolitu (Ch-K) zależy od ich składu mineralogicznego, struktury oraz wielkości powierzchni zewnętrznej,
- efektywność modyfikacji zeolitów (HDTMA-Br) maleje wraz ze wzrostem temperatury roztworu modyfikanta, wydłużeniem czasu trwania procesu, zwiększaniem szybkości mieszania faz a w warunkach przepływowych zachodzi ze znacznie większą efektywnością niż w warunkach nieprzepływowych. Zbyt małe stężenie jest niewystarczające do pełnego pokrycia powierzchni zeolitów, natomiast zbyt duże stężenie intensyfikuje konkurencyjne reakcje micelizacji,
- modyfikacja zeolitów w warunkach przepływowych zachodzi ze znacznie większą efektywnością niż w warunkach nieprzepływowych. Wzrost stopnia pokrycia powierzchni zeolitu wraz z ilością porcji objętościowych podawanych do cyrkulującego przez kolumnę roztworu surfaktantu, wynika najprawdopodobniej z większego uporządkowania powierzchni organicznej. Przyjęte warunki pozwoliły na uzyskanie w pełni uformowanej (100% ECEC) pojedynczej warstwy organicznej (30 porcji) oraz nieco w ponad 80% uformowanej warstwy podwójnej (60 porcji),
- sorpcja Cr(VI) na modyfikowanych zeolitach rośnie wraz ze wzrostem wartości stopnia pokrycia HDTMA, ale nie jest to zależność linowa. Zidentyfikowana na powierzchni Ch-K-HDTMA warstwa organiczna jest w większości umiejscowiona w cylindrycznych komorach, do których oksyaniony Cr(VI) ze względów sterycznych nie mają dostępu. W konsekwencji dla 2-krotnie większej ilości surfaktantu użytego do modyfikacji Ch-K-Na niż K-Na, uzyskano zaledwie 12% większą efektywność sorpcji Cr(VI),
- Cr(VI) sorbuje się na pojedynczej warstwie organicznej w wyniku oddziaływania z grupą aminową surfaktantu, redukcji do Cr(III) i powierzchniowego strącania. Udział tych reakcji jest znacznie mniejszy w przypadku sorpcji Cr(VI) na warstwie podwójnej, gdzie dominuje reakcja wymiany jonowej Br⁻/Cr(VI). Wraz z ilością warstw HDTMA zmniejsza się proporcja Cr(III)/Cr(VI), co świadczy o większej szczelności podwójnej warstwy organicznej i zarazem ograniczonej dostępności Cr(VI) do powierzchni zeolitu,
- największą efektywność sorpcji Cr(VI) na podwójnej warstwie organicznej uzyskano z roztworu o odczynie pH = 3, w którym dominują jednowartościowe

oksyaniony Cr(VI). Niemniej jednak obniżenie pH i wzrost stężenia soli chromu intensyfikuje wymianę jonową HDTMA⁺ na H⁺ lub K⁺. Uwolniony HDTMA⁺ reaguje z anionami Cr(VI) dając związki, które nie są związane z powierzchnią HDTMA-zeolitów i mogą być usunięte w procesie filtracji.

- sorpcja Cr(VI) na modyfikowanych zeolitach naturalnych jest procesem zbyt złożonym, aby można go opisać prostym równaniem empirycznym. Jednocześnie dochodzi do sorpcji różnych form oksyanionów Cr(VI), według różnych mechanizmów wiązania z powierzchnią organiczną, nieorganiczną (zeolitu) oraz reakcji z wolnymi kationami HDTMA⁺.
- szybkość procesu sorpcji Cr(VI) limitowana jest dyfuzją wewnątrzcząsteczkową w warstwie organicznej oraz reakcją/reakcjami chemicznymi. Utworzone wiązania są na tyle silne, że w stanie równowagi większość zaadsorbowanych jonów Cr(VI) nie ulega desorpcji,
- zmieniając stopień modyfikacji zeolitów naturalnych można zmieniać preferencyjną sorpcję kationów lub anionów metali. Zeolity modyfikowane z krotnością $x = 2.0$ ECEC wykazują większe powinowactwo do oksyanionów Cr(VI) niż innych anionów (As, Cl) obecnych w ściekach. Stwarza to możliwość ich efektywnego wykorzystania do oczyszczania ścieków komunalnych i przemysłowych,
- w wyniku badań wykazano przydatność zeolitów modyfikowanych powierzchniowo, a w szczególności klinoptilolitu do skutecznego usuwania Cr(VI) ze ścieków komunalnych i przemysłowych.

Wyniki badań Doktorantki stanowią istotne elementy nowości naukowej i zasługują na wysoką ocenę. Sprostanie tym zadaniom wymagało od Autorki nie tylko bardzo dużego nakładu pracy połączonego z ogromną starannością i dokładnością, ale przede wszystkim sporej wiedzy koniecznej dla odpowiedniego i optymalnego doboru warunków procesów oraz przygotowania prób w celu uzyskania wyników o jak największej jakości.

Doktorantka w procesie badawczym wykazała się umiejętnością posługiwania takimi technikami instrumentalnymi i chemicznymi jak skaningowa mikroskopia elektronowo-jonowa, rentgenowska analiza fazowa, niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja azotu, optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w indukcyjnie sprzężonej płazmie, sekwencyjna spektrometria fluorescencji rentgenowskiej, spektroskopia osłabionego, całkowitego odbicia w podczerwieni, metody potencjometryczne, miareczkowania, techniki elektroforetycznego rozpraszania światła. Szczególne wrażenie robi znajomość rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej i analizy widm XPS K-HDTMA po sorpcji Cr(VI) dla różnych krotności ECEC.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że wszelkie wątpliwości, na przykład obecność Cr(III) zredukowanego na modyfikowanym K-HDTMA, regularnie potwierdzała innymi metodami badawczymi. Wykazała się umiejętnością swobodnego posługiwania się i analizą wyników badań licznej grupy technik instrumentalnych.

Eksperymenty zostały opisane bardzo przejrzysto i klarownie, umożliwiając dokładne śledzenie kolejnych etapów badań i uzyskiwane postępy. Metodyka badań przedstawionych w części eksperymentalnej jest opisana wnikliwie, pod względem merytorycznym nie budzi najmniejszych zastrzeżeń i w pełni spełnia wymagania stawiane badaniom będących podstawą rozpraw doktorskich.

Podsumowując ocenę merytoryczną pracy stwierdzam, że Doktorantka:

- właściwie wybrała temat ze względów poznawczych i użytkowych,

- trafnie postawiła naukowe i oryginalne cele dotyczące usuwania Cr(VI) na zmodyfikowanych zeolitach oraz w sposób naukowy przedstawiła ich uzasadnienie,
- wykorzystwała nowoczesne metody badawcze, obliczeniowe i analityczne oraz zastosowała naukowe metody obliczeń zgodnie z aktualnym stanem wiedzy dotyczącym złożonych zagadnień na granicy faz ciało stałe-ciecz,
- właściwie dobrała metody badawcze i dokładnie je opisała,
- samodzielnie i poprawnie wyznaczyła parametry modeli równowagowych i testów statystycznych dla sorpcji Cr(VI) na HDTMA-zeolitach oraz kinetyki sorpcji,
- umiejętnie sformułowała samodzielne wnioski.

Po analizie treści lektury przedstawionej do recenzji pracy pod względem merytorycznym nasuwa mi się kilka uwag i komentarzy, które powinny być wyjaśnione podczas publicznej obrony:

- rys. 13 przedstawia mikrofotografie SEM materiałów K-Na i Ch-K-Na. Doktorantka pisze, że po ich aktywacji nie zauważyła uchwytynych różnic pomiędzy nimi. Być może dodatkowa półilościowa analiza chemiczna (EDS) w mikroobszarze ujawniłaby różnice?
- jaki jest potencjał aplikacyjny przedstawionego rozwiązania? Proszę dokładniej wyjaśnić sposób oczyszczania ścieków przemysłowych i komunalnych, w jakim układzie: porcjowym czy dynamicznym?
- jakie mogą być kierunki zastosowania materiałów zeolitowych po procesie usuwania Cr(VI) z roztworów wodnych?
- proszę odnieść się do cen innych, komercyjnych sorbentów handlowych powszechnie wykorzystywanych do usuwania chromu z roztworów wodnych?

Wniosek końcowy

Uważam, że praca doktorska Pani mgr inż. Pauliny Sobolewskiej jest rozprawą bardzo wartościową i stanowi bardzo cenny wkład zarówno dla fizykochemii procesów sorpcyjnych jak i do technologii wytwarzania zmodyfikowanych materiałów sorpcyjnych. Charakteryzuje się bardzo znaczącym ładunkiem naukowym, a także dużą potencjalną wartością aplikacyjną opracowanych metod i procedur analitycznych. Świadczy to o niewątpliwie dużej pracowitości, rzetelności, samodzielności naukowej i badawczej Doktorantki.

Wyniki badań realizowanych w ramach realizacji harmonogramu pracy doktorskiej mają również istotny aspekt użytkarny, ponieważ zmodyfikowane materiały zeolitowe o wymaganych właściwościach użytkowych niewątpliwie znajdują szerokie praktyczne zastosowanie. Autorka pracy wykazała się dobrą znajomością tematyki, właściwym doбором metod badawczych i opanowaniem metodyki badawczej oraz właściwą interpretacją wyników badań.

Reasumując z całym przekonaniem stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Sobolewskiej zatytułowana: „Sorpcja chromu(VI) na modyfikowanych materiałach zeolitowych” **w pełni spełnia wymogi** stawiane tego typu pracom doktorskim zawarte 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. nr 65 poz. 595 z późn. zmianami) i Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669) z dnia 30 sierpnia 2018r., a także Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018r. 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) i w związku

z tym zwracam się z uprzejmą prośbą do Wysokiej Rady Dyscypliny Inżynierii Środowiska, Górnictwo i Energetyka na Wydziale Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej o **dopuszczenie** Pani mgr inż. Pauliny Sobolewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

W nawiązaniu do aktualności problemu naukowego poruszanego w dysertacji, jakości przeprowadzonych badań, wnikliwości interpretacji uzyskanych wyników wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka o jej **wyróżnienie**.

Małgorzata Fijał