

Wrocław, 5 czerwca 2016

Prof. dr hab. inż. Jan Drzymała, prof. zw.
Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii
Politechnika Wrocławska

Recenzja pracy doktorskiej Katarzyny Michalak-Zwierz

Nanoporowate materiały węglowe –synteza, charakterystyka oraz zastosowanie

UMCS Lublin

Praca doktorska dotyczy materiałów mezoporowatych, które można wykorzystać do usuwania zanieczyszczeń poprzez ich adsorpcję z roztworów wodnych. Jest to ważne zagadnienie z powodu wzrostu zanieczyszczeń wynikających z działalności człowieka i narastającej konieczności ochrony środowiska. Z tego punktu widzenia recenzowana praca jest merytorycznie bardzo ważna, aktualna oraz użyteczna naukowo i technicznie.

Praca jest obszerna, gdyż zawiera 237 stron. Na stronach tych zawarto 9 rozdziałów oraz spis 426 pozycji cytowanej literatury. Praca posiada 58 tabel i 71 rysunków, które są poprawnie sporządzone i dobrze wplecione w tekst rozprawy. Praca podzielona jest na część literaturową, która zawiera pierwsze 4 rozdziały dysertacji oraz część eksperymentalną, w której znalazły się pozostałe rozdziały. Część literaturowa pracy zajmuje 103 strony, a więc znaczną część, bo 43,5% pracy.

Do osiągnięć pracy należą zaliczyć dokonania

- przegląd literaturowy, który jest bardzo dobrze napisany merytorycznie i językowo. Jego zawartość dobrze harmonizuje z częścią doświadczalną pracy. Wyjaśniono tam także stosowane terminy, co ułatwia dokładnie śledzenie toku, celu i sposobu prowadzenia eksperymentów i ich interpretacji.
- opracowanie preparatyki powtarzalnej syntezy mezoporowatego węgla aktywnego o uporządkowanej strukturze poprzez uprzednią syntezę mezoporowatego materiału krzemionkowego
- przeprowadzenie modyfikacji powierzchniowej mezoporowatego węgla aktywnego różnymi substancjami chemicznymi
- zbadanie właściwości niemodyfikowanego i modyfikowanego powierzchniowo mezoporowatego węgla aktywnego i określenie jego zdolności do wydajnego usuwania z roztworów wodnych jonów metali ciężkich oraz wybranych farmaceutyków (diklofenak, ibuprofen, ryboflawina, 5-fluorouracyl).

W czasie analizowania rozprawy doktorskiej nasunęły mi się następujące uwagi:

- według autorki w węglu o strukturze grafitowej warstwy pierścieni węglowych (w istocie warstwy grafenowe) połączone są wiązaniami poprzecznymi (str. 24). Określenie wiązanie poprzeczne nie jest terminem chemicznym, a właściwym słowem byłoby tu oddziaływanie Van der Waalsa (dyspersyjne). Ponadto warto było dodać o istnieniu hybrydyzacji sp^2 w wiązaniach sigma
- nie wspomniano o benzynie ołowiowej jako źródle zanieczyszczeń gleb w Pb (str. 90)

- nie podano jaką metodą oznaczano pH_{pzc} (str. 158)
 - nie scharakteryzowano głębiej węgla aktywnego Norit SX2 (str. 160)
 - nie wspomniano o roli monohydroksykompleksów hydrolizujących jonów metali podczas adsorpcji na minerałach, zwłaszcza krzemionki (str. 167)
 - brak jest w pracy kinetyki desorpcji (str. 186) jonów metali
 - brak badań dotyczących desorpcji badanych substancji leczniczych.
- Zagadnienia te uczyniłyby recenzowaną pracę bardziej kompletną.

Wśród niezbyt właściwych określeń można wymienić:

- zielony piasek (str. 73)
- koagulacja jest procesem polegającym na usunięciu przez filtrację (str. 81) (to nie jest definicja procesu)
- flokulacja poprzedza koagulację (str. 81) (to nie jest definicja procesu)
- miękkie kwasy, do których należą metale szlachetne (str. 83)
- ołów wykazuje działanie mutagenne dlatego konieczna jest absencja nikotynowa kobiet w ciąży (str. 91)

a wśród niedociągnięć językowo-edytorskich:

- najwięcej popiołu zawarte jest w węglach (str. 26)
- brak wcięć akapitowych (fałszywe akapity strony 109 i 154)
- razi użycie archaicznego słowa iż zamiast że (słowo że zauważyłem tylko raz)
- pisownia wartościowości pierwiastków ze spacją
- pisownia przy pomocy czego zamiast za pomocą czego (na przykład przy pomocy kationitów, str. 75, dobrze jest napisane na str. 121)
- minerał fulleryt, według Maneckiego, pisze się przez dwa l (str. 37)
- cząsteczka krzemionki koloidalnej (str. 58), raczej ugrupowanie.

W pracy opisano niektóre zagadnienia tak, że generują pytanie dodatkowe, które pozwalam sobie zadać doktorantce.

1. Dlaczego użyto określenia kinetyka pseudo-pierwszego rzędu a nie pierwszego rzędu. To samo dotyczy drugiego rzędu (str. 170)?
2. Jaki ma sens statystyczny współczynnik determinacji (R^2) dla jednego lub dwóch punktów pomiarowych odnotowanych w zakresie poniżej linii plateau? Na przykład z literatury wiadomo, że dla trzech punktów pomiarowych minimalna wartość R to 0,88 dla ufności 95%.
3. Brak analizy wskaźników adsorpcji na wyższym poziomie złożoności. Która adsorpcja jest bardziej efektywna: powolna o dużej pojemności adsorpcyjnej czy szybka o małej pojemności adsorpcyjnej?
4. Niezbyt jasno opisano zagadnienie rozpuszczalności i dysocjacji charakteryzowanej stałą dysocjacji pK_a , na przykładzie diklofenaku oraz ibuprofenu (str. 189). Nie jest prawdą, że związki te w roztworach wodnych występują głównie w formie niezdysocjowanej. Trzeba pamiętać o różnicy między roztworem a zawiesiną oraz że przy $pH=pK_a$ stopień dysocjacji kwasowej wynosi 50%. Proszę o wyjaśnienie tej kwestii.
5. Co autorka miała na myśli pisząc o naturze oddziaływań hydrofobowych przy omawianiu wpływu pH na adsorpcję witaminy B2 na modyfikowanym mezoporowatym węglu (str. 190). Na czym polegają te oddziaływania?

Podsumowując, rozprawa doktorska Pani Katarzyny Michalak-Zwierz zatytułowana *Nanoporowate materiały węglowe – synteza, charakterystyka oraz zastosowanie* jest pracą bardzo dobrą, a użycie przez doktorantkę wielu nowoczesnych i dobrze dobranych metod analitycznych do określania składu i właściwości syntezowanych materiałów mezoporowatych oraz poprawna analiza i interpretacja wyników czynią pracę zasługującą na nadanie autorce stopnia naukowego doktora. Niedociągnięcia, nieliczne w stosunku do objętości pracy, nie podważają osiągnięć zawartych w całej pracy. Należy także podkreślić znaczny dorobek publikacyjny doktorantki.

W oparciu o przedstawioną mi pracę stwierdzam, że rozprawa doktorska, *Nanoporowate materiały węglowe – synteza, charakterystyka oraz zastosowanie*, która została napisana przez Panią Katarzynę Michalak-Zwierz pod opieką promotora prof. dr. hab. Andrzeja Dąbrowskiego oraz promotora pomocniczego doktora Mariusza Barczaka, stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego polegające na opracowaniu preparatyki i przeprowadzeniu powtarzalnej syntezy mezoporowatego węgla aktywnego o uporządkowanej strukturze oraz przeprowadzeniu jego modyfikacji powierzchniowej w celu zbadania wydajności usuwania z roztworów wodnych substancji skażających środowisko naturalne człowieka w postaci jonów metali ciężkich oraz czterech masowo stosowanych farmaceutyków. Praca spełnia wymogi art.13 ustępu 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z 14 marca 2003r z późniejszymi zmianami).

Kandydatka do stopnia doktora posiada ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie nauki chemiczne (chemia) oraz umiejętność prowadzenia pracy naukowej w tym zakresie. Dlatego uważam, że kandydatka powinna być dopuszczona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

