

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Katarzyny Michalak-Zwierz nt. „Nanoporowate materiały węglowe – synteza, charakterystyka oraz zastosowanie”

Naturalne materiały porowate były znane i stosowane od bardzo dawna, natomiast pierwsze próby rozwinięcia porowatości mają stosunkowo krótka historię. Niecałe sto lat temu rozpoczęto wykorzystując proces aktywacji wytwarzać pierwsze węgle aktywne. Pierwsze próby projektowania struktury porowatej nastąpiły jeszcze później. Pierwsze mezoporowate materiały krzemionkowe powstały w wyniku prac prowadzonych w latach osiemdziesiątych XX wieku. Pierwszym takim materiałem o uporządkowanej strukturze była krzemionka MCM-41. Nie minęło jeszcze dwadzieścia lat od powstania nowoczesnych materiałów krzemionkowych z rodziny SBA na bazie odwzorowania strukturotwórczych kopolimerów blokowych. Dalszym krokiem było posłużenie się nimi jako matrycami do uzyskania pierwszych uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych OMC (Ordered Mesoporous Carbons). Materiały te od początku wzbudzają duże, niesłabnące zainteresowanie zarówno w zakresie badań podstawowych jak i potencjalnych zastosowań. Wynika to z ich specyficznych właściwości: rozwiniętej powierzchni z możliwością jej modyfikacji, a jednocześnie wąskiego rozkładu rozmiarów porów. Dużą zaletą takich materiałów jest możliwość funkcjonalizacji ich powierzchni mimo jej hydrofobowego charakteru. Wprowadzenie tlenowych grup funkcyjnych może to zmienić nadając powierzchni właściwości bardziej hydrofilowe. Rozszerza to zakres zastosowań materiałów OMC. Jednym z ważnych kierunków ich wykorzystania są procesy adsorpcyjne. W wielu ośrodkach naukowych prace poświęcone tej tematyce mają zarówno charakter badań podstawowych jak i aplikacyjny. Często związane są z problemami ochrony środowiska.

Oceniana praca doktorska mieści się w tym nurcie. Podjęte w niej zagadnienia odznaczają się oryginalnością na tle opublikowanych dotąd w literaturze dokonań.

Zasadniczym celem pracy jest synteza, modyfikacja powierzchni oraz wykorzystanie mezoporowatego materiału węglowego CMK-3 w procesach adsorpcji wybranych jonów metali ciężkich (Cu, Cd, Pb, Zn) oraz farmaceutyków (diklofenak, ibuprofen, 5-fluorouracyl, ryboflawina) z roztworów wodnych. Wyniki badań zostały skonfrontowane z uzyskanymi w takich samych warunkach dla komercyjnego węgla aktywnego.

Wyjątkowo obszerna praca liczy aż 237 stron. Autorka podzieliła ją na pięć części, są to: Wstęp, Część literaturowa, Teza i cele pracy, Część eksperymentalna i Wnioski.

Licząc 82 strony **Część literaturową** mgr Katarzyna Michalak-Zwierz podzieliła na cztery rozdziały. Pierwszy rozdział stanowi przegląd materiałów węglowych stosowanych w procesach adsorpcyjnych. Ponad połowa jego objętości poświęcona jest węglowi aktywnemu oraz spokrewnionym z nim aktywowanym włóknom węglowym i molekularnym sitom węglowym. Łączy je szerokie spektrum zastosowań oraz ich skala. W cytowanej w pracy literaturze poświęconej temu zagadnieniu brakuje kilku istotnych pozycji np. R.C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, Active carbon, Marcel Dekker, Inc., New York – Basel 1988. Dalsze trzy omawiane rodzaje materiałów węglowych fulereny, nanorurki węglowe i grafen można zaliczyć do grupy nanomateriałów (odpowiednio zero, jedno i dwuwymiarowych). Ich zastosowania adsorpcyjne są bardzo perspektywiczne lecz ze względu na cenę nie w tej skali co węgiel aktywny. W drugim rozdziale omówione są mezoporowate materiały węglowe: ich otrzymywanie, utlenianie i zastosowanie. Większa część rozdziału poświęcona jest temu pierwszemu zagadnieniu czyli metodom otrzymywania tych materiałów z rozbiciem na zastosowanie faz krzemionkowych i wykorzystanie miękkich matryc. Dalej krótko przedstawione są metody utleniania, porównane są substancje utleniające. W omówionych na koniec zastosowaniach mezoporowatych materiałów węglowych Autorka skupiła się głównie na adsorpcji jonów metali, barwników oraz farmaceutyków i biomolekuł. Kolejny - trzeci rozdział o podobnej objętości jak każdy z poprzednich poświęcony jest przyczynom i skutkom obecności jonów metali ciężkich w środowisku oraz metodom ich usuwania z ekosystemu. Tu warto było zacytować książkę A. Kabata-Pendias, H. Pendias, Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1999. Największą część trzeciego rozdziału stanowi podrozdział poświęcony metodom usuwania jonów metali ciężkich z wód ściekowych. Szczegółowo omówione są takie metody jak: strącanie wodorotlenków lub siarczków, wymiana jonowa, techniki membranowe, koagulacja i flokulacja, adsorpcja oraz biosorpcja. Tu przydałoby się zacytować książkę Uzdatnianie

wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne, pod red. J. Nawrockiego, Wyd. Nauk. UAM i PWN, Warszawa 2010. W drugim podrozdziale dokonano przeglądu jonów wybranych do badań w części doświadczalnej metali ciężkich (Cu(I), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Pb(IV)). W ostatnim najkrótszym rozdziale Części literaturowej omówione zostały przyczyny i skutki obecności farmaceutyków w środowisku oraz metody ich usuwania z ekosystemu. Rozdział podzielony jest podobnie jak poprzedni na część poświęconą metodom usuwania farmaceutyków z wód ściekowych oraz drugą stanowiącą przegląd wybranych farmaceutyków zastosowanych potem w badaniach. Są to: diklofenak, ibuprofen, 5-fluorouracyl, ryboflawina.

Omawiane w Części literaturowej zagadnienia, ich wybór i kolejność tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowującą przeprowadzone w pracy badania oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników. Cytowana w tej części pracy literatura (376 pozycji) pozwoliła Autorce przedstawić aktualny stan wiedzy na temat otrzymywania, modyfikowania właściwości (utleniania) oraz zastosowania mezoporowatych materiałów węglowych w procesach adsorpcji różnych rodzajów adsorbatów.

Dalsza część pracy - licząca 97 stron **Część eksperymentalna** składa się z czterech rozdziałów.

W pierwszym z nich (r. 5), przedstawiono użyte odczynniki, krótko omówiono preparatykę badanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych OMS oraz węglowych OMC, modyfikację otrzymanego materiału CMK-3 oraz na koniec przedstawiono opis wykorzystanej do badań aparatury.

Następny rozdział (r. 6) poświęcony jest syntezie oraz wynikom badań materiałów SBA-15 oraz CMK-3. W każdym przypadku do badania struktury porowatej zastosowana była adsorpcja-desorpcja azotu. Dla obu materiałów zastosowano także dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (XRD) oraz wykonano mikrofotografie SEM i TEM. Do badania CMK-3 użyto także spektroskopię Ramana, spektroskopię fotoelektronów XPS, spektroskopię FT-IR, miareczkowanie potencjometryczne. Badano też usuwanie krzemowej matrycy. Dalszy rozdział (r. 7) poświęcony jest modyfikacji powierzchni materiału CMK-3. Dzieli się na dwa podrozdziały: w pierwszym omówiono wprowadzanie na powierzchnię CMK-3 tlenowych grup funkcyjnych, a w drugim grup funkcyjnych aminowych oraz tiolowych. Materiał utleniony z użyciem różnych reagentów (kwasu azotowego, nadsiarczanu amonu, kwasu Meldruma) i w różnych warunkach przebadano różnymi metodami: adsorpcja-

desorpcja N₂, XRD, mikrografia SEM i TEM, analiza elementarna, XPS, EDX, FT-IR. Podobne badania były przeprowadzone dla preparatów CMK-3 modyfikowanych poprzez wprowadzenie grup aminowych oraz tiolowych. Ostatni rozdział części doświadczalnej (r. 8) przedstawia zastosowanie mezoporowatych materiałów węglowych CMK-3 w charakterze adsorbentów. W celach porównawczych do badań użyto też węgiel aktywny SX2 firmy Norit. Rozdział dzieli się na dwa podrozdziały (adsorpcja jonów czterech metali ciężkich, adsorpcja czterech farmaceutyków) o podobnym układzie: badanie wpływu pH na adsorpcję, kinetyka adsorpcji jonów metali ciężkich i jonów wybranych farmaceutyków i wreszcie zależność adsorpcji jonów metali ciężkich i jonów wybranych farmaceutyków od ich stężenia w roztworach.

Ogólnie można stwierdzić, że Autorka zrealizowała bardzo obszerny program badawczy. W badaniach właściwości materiałów mezoporowatych oraz skutków ich modyfikacji użyła wiele nowoczesnych metod badawczych. Ich wybór można uznać za bardzo trafny i przynoszący wiele istotnych informacji.

Po **Części eksperymentalnej** następują **Wnioski**. Są one podzielone na trzy grupy: synteza materiałów SBA-15 i CMK-3, modyfikacja powierzchniowa materiału CMK-3 i na koniec zastosowanie materiałów typu CMK-3 w charakterze adsorbentów. W ostatnim przypadku osobno opisano efekty adsorpcji jonów metali ciężkich i osobno farmaceutyków. Najlepszymi sorbentami względem jonów ołowiu (II) okazały się preparaty: utleniany nadsiarczanem amonu oraz zawierający naniesione grupy aminowe. Wykazywały one zarówno duże pojemności sorpcyjne jak i szybki przebieg adsorpcji. Kinetykę dobrze opisywało równanie pseudo-drugiego rzędu, a adsorpcję równowagową równanie Langmuira. Proces desorpcji przebiegał natomiast pomyślnie w przypadku jonów ołowiu (II) oraz kadmu (II), odzyskiwane było prawie 100% zaadsorbowanych jonów metali. Adsorbent zregenerowany miał zachowane zdolności sorpcyjne. Materiały CMK-3 wykazywały również duże powinowactwa wobec farmaceutyków, a wśród nich szczególnie utleniany nadsiarczanem amonu, wygrzewany w temp. 900°C i zawierający grupy tiolowe. Wykazywały szybką kinetykę opisywaną równaniem pseudo-drugiego rzędu, a równowagi adsorpcyjne równaniem izotermy Langmuira. Porównanie właściwości sorpcyjnych z węglem aktywnym wykazało kilkakrotnie lepsze właściwości sorpcyjne materiałów CMK-3. Może to wynikać z faktu, że węgiel aktywny SX2 miał największy spośród badanych adsorbentów udział mikroporów w strukturze porowatej, a jego powierzchnia nie była modyfikowana

w celu zwiększenia ilości grup funkcyjnych.

Lektura pracy nasuwa kilka uwag. W badaniach chemii powierzchni modyfikowanych materiałów CMK-3 można było zastosować termograwimetrię połączoną ze spektrometrią mas jako uzupełnienie innych metod. Dla oceny zmian właściwości hydrofilowo-hydrofobowych można było ewentualnie zastosować kalorymetryczne wyznaczenie ciepła zwilżania wodą lub wyznaczyć izotermy adsorpcji pary wodnej. W podrozdziale 5.4 nie podano informacji o aparacie, który posłużył do rejestracji widm FT-IR. Wszystkie inne aparaty, które wykorzystano w badaniach są tam opisane włącznie z zamieszczeniem ich fotografii. Na str. 136 nie zostało podane stężenie nadsiarczanu amonu, ani czas reakcji, tak jak ma to miejsce w przypadku kwasu azotowego. Na str. 178 jednostka stałej K_F z równania Freundlicha nie jest właściwa, powinno być $(\text{mg/g})(\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n}$. O braku w cytowanej literaturze kilku istotnych pozycji już zostało wcześniej wspomniane. W pracy występuje pewna liczba usterek. Np. ta sama pozycja literaturowa jest podawana w Bibliografii (także w tekście) pod dwoma numerami: [29] i [33]. Powyższe uwagi nie wpływają na całkowicie pozytywną ocenę całości rozprawy.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Autorka jasno określiła zagadnienia naukowe, które stanowiły cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja znacząco poszerzają dotychczasowy stan wiedzy w dziedzinie preparatyki i stosowania mezoporowatych materiałów węglowych. Na podkreślenie zasługuje staranne wykonanie dużej liczby (71) rysunków (schematów, wykresów, fotografii). Zwracam się więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr Katarzyny Michalak-Zwierz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Należy także podkreślić dorobek naukowy Autorki – 9 publikacji (5 artykułów w renomowanych czasopismach, 4 rozdziały w monografiach. Oprócz tego na uwagę zasługują 23 prezentacje na konferencjach naukowych.

Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski