



Poznań, 27.11.2018 r.

Dr hab. Piotr Nowicki, prof. nadzw. UAM
Pracownia Chemii Stosowanej
Tel. 61 829 1744
E-mail: piotrnow@amu.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani magister Justyny Bąk

pt.: „Badania sorpcji wybranych jonów metali na biowęglach i sorbentach węglowych”

Podstawa: uchwała Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie oraz pismo Dziekana Wydziału Chemii UMCS z dnia 8 listopada 2018 r.

Podstawa prawna: art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami).

Cel i zakres pracy

Rozprawa doktorska magister Justyny Bąk została zrealizowana w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, pod kierunkiem naukowym dr hab. Doroty Kołodyńskiej, prof. nadzw. UMCS. Zasadniczym celem naukowym przedstawionej do recenzji dysertacji było przeprowadzenie badań nad wykorzystaniem różnego rodzaju sorbentów węglowych, tj. węgla aktywnego, biowęgla oraz szeregu biowęgla modyfikowanych w procesie usuwania jonów metali ciężkich (takich jak Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II) oraz Pb(II) z roztworów wodnych. W ramach pracy Autorka wyznaczyła sobie szereg szczegółowych celów badawczych, wśród których należy wymienić przede wszystkim:

1) otrzymanie serii sorbentów węglowych poprzez modyfikację biowęgla za pomocą soli żelaza (określanych w pracy mianem biowęgla magnetycznych) oraz chitozanu;

2) przeprowadzenie charakterystyki fizykochemicznej sorbentów przed i po procesie adsorpcji jonów metali z wykorzystaniem różnych technik badawczych, m. in.: skaningowej mikroskopii elektronowej, porozymetrii gazowej, dyfraktometrii rentgenowskiej, spektroskopii w podczerwieni oraz termogravimetrii;

3) zbadanie efektywności sorpcji jonów metali ciężkich w zależności od masy użytego adsorbentu, wartości pH roztworu, czasu kontaktu faz oraz stężenia początkowego jonów metali;

4) określenie kinetyki procesu sorpcji na podstawie trzech modeli, tj. pseudo pierwszego rzędu (PFO), pseudo drugiego rzędu (PSO) oraz dyfuzji wewnątrzcząstkowej (IPD);

5) określenie mechanizmu procesu sorpcji w oparciu o modele izoterm Langmuira, Freundlicha, Temkina oraz Dubinina-Raduszkiewicza;

6) zbadanie efektywności procesu desorpcji jonów metali ciężkich przy zastosowaniu trzech różnych czynników desorbujących;

7) porównanie efektywności procesu sorpcji w/w jonów na badanych sorbentach z układów jednoskładnikowych oraz wieloskładnikowych.

8) zbadanie efektywności usuwania wyżej wymienionych jonów metali na syntetycznych sorbentach węglowych otrzymanych ze zużytych żywic jonowymiennych;

9) określenie przydatności biowęgla magnetycznych pod kątem usuwania jonów La(III), Ce(III) i Nd(III) z roztworów wodnych.

Mając na uwadze ogrom wykonanej pracy eksperymentalnej, jak również ilość danych eksperymentalnych uzyskanych w ramach realizacji pierwszych siedmiu z w/w zadań uważam, że dwa ostatnie cele szczegółowe mogłyby zostać przedstawione w ramach odrębnego opracowania (np. artykułu naukowego), zwłaszcza, że odbiegają one nieco od głównego nurtu pracy. Co nie zmienia faktu, że stanowią one bardzo interesujący i cenny materiał badawczy.

W mojej opinii, tematyka rozprawy doktorskiej przedstawionej przez magister Justynę Bąk jest jak najbardziej aktualna oraz istotna z naukowego punktu widzenia. Zagadnienia związane z zagospodarowaniem różnego rodzaju odpadów (w szczególności biomasy) poprzez ich wykorzystanie do produkcji szerokiej gamy sorbentów węglowych oraz ich dalszą aplikacją do usuwania wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń z fazy gazowej lub ciekłej (np. barwników organicznych, fenoli, amin czy jonów metali z wody) są przedmiotem badań realizowanych w wielu ośrodkach naukowych na świecie. Świadczy o tym ogromna liczba opracowań naukowych opublikowanych w ostatnim czasie, dostępnych między innymi w bazie Scopus (pod hasłami: „biochar”; „biocarbon”; „activated carbons from biomass”; „heavy metal adsorption”), co w pełni uzasadnia celowość prowadzenia badań zaproponowanych przez Doktorantkę w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji.

Ocena układu rozprawy

Rozprawa doktorska mgr Justyny Bąk została napisana w języku polskim i przygotowana w układzie typowym dla prac eksperymentatorskich, obejmującym: wstęp, przegląd literatury ilustrującej aktualny stan wiedzy w dziedzinie adsorbentów węglowych i ich wykorzystania w różnych dziedzinach gospodarki, cel i zakres realizowanej pracy, opis metodyki badawczej, przedstawienie wyników wraz z ich interpretacją, wnioski końcowe oraz wykaz wykorzystanych odnośników literaturowych (aż 236 pozycji!). Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada w pełni przedstawionym w ramach pracy rezultatom badań. Całość dysertacji obejmuje 220 stron maszynopisu i zawiera 55 tabel, 152 rysunki oraz spis używanych w pracy skrótów. Uzupełnienie rozprawy doktorskiej stanowi wykaz całkowitego dotychczasowego dorobku naukowego Doktorantki oraz streszczenie pracy w języku polskim i angielskim. Po analizie dotychczasowego dorobku Pani Justyny Bąk, zwłaszcza części dotyczącej wyników wchodzących w skład rozprawy doktorskiej (6 artykułów w renomowanych czasopismach naukowych, m. in. *Chemical Engineering Journal*, *Microporous and Mesoporous Materials* o łącznym współczynniku oddziaływania tzw. IF równym 18,864) jestem wręcz zaskoczony, że Doktorantka nie zdecydowała się na

przygotowanie dysertacji w formie monotematycznego cyklu artykułów, co jak powszechnie wiadomo jest zdecydowanie mniej czaso- i pracochłonne.

Ocena merytoryczna rozprawy

Dysertację mgr Justyny Bąk rozpoczyna krótki wstęp na temat problemu zanieczyszczenia atmosfery i wód powierzchniowych, doskonale wprowadzający w tematykę prezentowanych zagadnień naukowych i uzasadniający w pełni podjęcie realizowanych badań.

W ramach części teoretycznej Doktorantka przybliżyła po krótko zagadnienia dotyczące biowęgla (ich definicję, metody pozyskiwania oraz informacje na temat aktualnego stanu ich produkcji w kraju i na świecie), przedstawiła w sposób przejrzysty metody termochemicznego przetwarzania biomasy, takie jak piroliza, zgazowanie, karbonizacja hydrotermalna i toryfikacja wraz z porównaniem właściwości fizykochemicznych otrzymywanych w ich wyniku produktów, omówiła szczegółowo strukturę porowatą biowęgla, ich właściwości chemiczne i elektrokinetyczne, a także zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu i gospodarki (m. in. w rolnictwie, energetyce, czy też usuwaniu zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych). Ostatni rozdział części literaturowej został poświęcony kolejnej ważnej grupie materiałów węglowych, jaką stanowią węgle aktywne. Autorka w sposób zwięzły przybliżyła czytelnikowi wiadomości na temat metod produkcji węgla aktywnych, właściwości teksturalnych i chemii ich powierzchni, a także możliwości modyfikacji tego typu materiałów, szerokiego zastosowania w przemyśle oraz ochronie środowiska i co niezwykle istotne z ekologicznego punktu widzenia, metod regeneracji zużytych sorbentów umożliwiającą ich wielokrotne wykorzystanie. Lektura części teoretycznej wskazuje jednoznacznie, że Autorka dokładnie przemyślała i starannie zaplanowała jej zawartość. Na pochwałę zasługuje również bardzo wysoka ilość odnośników literaturowych wykorzystanych przez Doktorantkę przy tworzeniu tej części dysertacji (aż 168 pozycji), co potwierdza Jej bardzo dobre rozeznanie literaturowe w ramach poruszanej tematyki badawczej.

Kolejną część dysertacji Pani mgr Justyny Bąk stanowi opis celu i zakresu prowadzonych badań, o których wspomniałem już szerzej na początku swojej recenzji.

Część eksperymentalną pracy Autorka rozpoczęła od przedstawienia metod analitycznych wykorzystanych do fizykochemicznej charakterystyki adsorbentów węglowych używanych podczas dalszych badań. W kolejnym z rozdziałów mgr J. Bąk zawarła bardzo szczegółowy opis procedury badań sorpcyjnych, obejmujący między innymi sposób przygotowania roztworów zawierających jony metali ciężkich, jak również warunków prowadzenia testów mających na celu określenie kinetyki, równowagi oraz termodynamiki procesu sorpcji.

W kolejnym z rozdziałów recenzowanej dysertacji Doktorantka przedstawiła charakterystykę fizykochemiczną sorbentów przed i po procesie sorpcji, omawiając po krótko morfologię węgla aktywnego, biowęgla oraz uzyskanych w wyniku jego modyfikacji materiałów, a także zmiany ich parametrów teksturalnych wywołane sorpcją jonów miedzi, zmiany składu fazowego na podstawie badań przeprowadzonych metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), jak również zmiany zachodzące na powierzchni adsorbentów w oparciu o wyniki uzyskane za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej oraz spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera. Ten fragment pracy zamyka analiza stabilności termicznej badanych sorbentów oraz zmian gęstości ładunku powierzchniowego w funkcji pH.

Według mnie, najbardziej wartościowy pod względem merytorycznym fragment pracy stanowią Rozdziały 9-11, w których to Autorka przedstawiła bardzo obszernie wyniki przeprowadzonych testów adsorpcyjnych w układach jedno- i wieloskładnikowych (analizując wpływ takich parametrów jak wielkość dawki adsorbentu, stężenia początkowego i pH roztworu zawierającego jony metali, temperatura oraz czas kontaktu faz), omówiła efektywność desorpcji jonów ze struktury/powierzchni adsorbentów przy użyciu różnych czynników regenerujących, a także podjęła próbę określenia mechanizmu sorpcji jonów Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II) oraz Pb(II) na poszczególnych sorbentach węglowych. Szkoda jednak, że Autorka nie zawarła w tym fragmencie pracy porównania uzyskanych przez nią

pojemności sorpcyjnych wobec jonów metali ciężkich z dostępnymi danymi literaturowymi, np. w formie tabeli lub wykresu.

Ostatni, nieco odbiegający od nadrzędnego celu fragment recenzowanej dysertacji został poświęcony badaniom sorpcyjnym na adsorbentach uzyskanych w wyniku pirolizy zużytych żywic jonowymiennych oraz zbadaniu przydatności biowęgli magnetycznych pod kątem usuwania jonów metali ziem rzadkich. Oba te zagadnienia mają istotne znaczenie z ekologicznego punktu widzenia, dlatego też podjęcie tego typu badań jest jak najbardziej uzasadnione. Chociaż jak już wspomniałem wcześniej, wyniki tych badań mogłyby zostać opublikowane w ramach oddzielnych opracowań naukowych. Pewien niedosyt budzi natomiast fakt, że Autorka nie pokusiła o się własnoręczne wytworzenie biowęgla z dowolnego materiału odpadowego i jego modyfikacji za pomocą soli żelaza lub chitozanu. Nie jest to jednak w żadnym wypadku uwaga krytyczna, a jedynie sugestia co do przyszłych badań.

Podsumowując część eksperymentalną dysertacji magister Justyny Bąk, mogę z pełnym przekonaniem stwierdzić, że została poprawnie zaplanowana i konsekwentnie zrealizowana. Należy również podkreślić, iż przedstawienie uzyskanych wyników w postaci wielu tabel i rysunków w znacznym stopniu ułatwia ich dogłębną interpretację. Co również istotne z punktu widzenia potencjalnego czytelnika, kończąc omawianie poszczególnych etapów badań, Doktorantka zamieszcza krótkie podsumowanie, uwypuklając w ten sposób najistotniejsze wnioski płynące z uzyskanych danych.

Reasumując, do najważniejszych osiągnięć rozprawy doktorskiej magister Justyny Bąk należy zaliczyć:

1. Otrzymanie serii modyfikowanych biowęgli wykazujących wysoką efektywność usuwania jonów metali ciężkich (w szczególności Pb(II) i Cu(II)) zarówno z modelowych układów jednoskładnikowych, jak i odpowiadających w znacznym stopniu ściekom rzeczywistym układów wieloskładnikowych.
2. Określenie złożonego mechanizmu sorpcji jonów Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II) oraz Pb(II) obejmującego m. in. kompleksowanie, oddziaływania elektrostatyczne i procesy

kationowymienne, a także wskazanie optymalnych warunków sorpcji w/w jonów oraz modeli kinetycznych, równowagowych i termodynamicznych, najdokładniej opisujących przebieg adsorpcji tych jonów na powierzchni badanych adsorbentów.

3. Opracowanie prostej i skutecznej metody regeneracji zużytych adsorbentów poprzez wymywanie jonów metali za pomocą 1M roztworów kwasów, w szczególności kwasu azotowego(V).

Rolą recenzenta jest nie tylko wskazanie mocnych stron ocenianej dysertacji, ale również wszelkiego rodzaju nieprawidłowości i niejasności. Należy jednak podkreślić, że uniknięcie jakichkolwiek uchybień podczas opracowywania tak obszernego materiału badawczego jest bardzo trudne do realizacji. W trakcie czytania rozprawy doktorskiej mgr Justyny Bąk nasunęło mi się kilka uwag, pytań i wątpliwości, które pozwoliłem sobie wymienić poniżej:

W tytule Rozdziału 1 Autorka zdefiniowała biowęgle jako „substancje” sprzyjające rozwojowi przemysłu. Myślę, że bardziej odpowiednim w tym miejscu byłoby użycie terminu „materiały”, którego Doktorantka używa m. in. w podrozdziale 1.1 na str. 11. Na tej samej stronie pada stwierdzenie „*W sytuacji, gdy zawartość węgla w glebie spada poniżej 26 mg/ha, następuje jej wyjałowienie i konieczna jest rekultywacja.*” Prosiłbym o sprecyzowanie jaki węgiel Autorka miała na myśli – organiczny, nieorganiczny czy może ogólną zawartość oraz zweryfikowanie czy użyta jednostka jest prawidłowa?

Moim zdaniem tytuł Rozdziału 10 powinien brzmieć: *Badania procesu desorpcji jonów Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II) i Pb(II) z powierzchni i/lub struktury porowatej badanych adsorbentów*, a nie jak to jest w formie obecnej „*z roztworów wodnych*”.

Recenzowana dysertacja została napisana w języku polskim, dlatego też nie powinny się w niej występować wyrażenia typu „*hydroczar*” np. str. 24, 26.

Przy omawianiu widm ATR-FTIR (str. 38 i 110) należało użyć określenia „*pasma*”, a nie „*piki*”. Z kolei na stronie 54 oraz 66 Autorka użyła sformułowań: *metale ciężkie takie*

jak m.in. ołów(II), miedź(II) oraz Cr(VI), Pb(II). Należało raczej użyć formy: „jony metali ciężkich takich jak m.in. ołów(II), itp...”.

Rys. 26 str. 57 Autorka użyła niezbyt fortunnych sformułowań: „jony biowęgla” oraz „dawcy elektronów biowęgla”. Bardziej odpowiednim określeniem byłoby „jony” oraz „donory elektronów występujące w biowęgla”.

Poprawny podpis pod Rysunkiem 28 powinien brzmieć: *Sieć krystaliczna grafitu i struktura turbostratyczna węgla aktywnego*, ponieważ węgle nie posiadają sieci krystalicznej.

Na stronie 63 w zdaniu: „W celu zwiększenia liczby tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym, węgiel aktywny poddaje się procesowi aktywacji chemicznej przy użyciu ditlenku węgla...” należało użyć sformułowania „aktywacji fizycznej”.

Zdanie: „Grupy te w temperaturach niższych niż 1200 K nie ulegają rozkładowi [153]” (str. 64), nie jest w pełni prawidłowe, ponieważ część z wymienionych na rys. 32 azotowych grup funkcyjnych ulega dekompozycji w znacznie niższych temperaturach.

Przy opisie badań adsorbentów za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego oraz porozymetru gazowego (str. 76) nie podano szczegółów prowadzonych pomiarów, np. rozdzielczości wiązki, rodzaju detektora, napięcia przyspieszającego, czy też czasu odgazowania próbek, sposobu wyznaczania objętości mikroporów, itp.

Jaka jest prawdopodobna przyczyna wzrostu wielkości powierzchni właściwej, objętości porów i mikroporów po adsorpcji jonów Cu(II) na większości z badanych sorbentów (str. 93-94)?

Na rys. 54-57 przedstawiających widma XPS wybranych sorbentów w opisie osi x powinna znajdować się energia kinetyczna (a nie wiązania) lub też być podane poprawne wartości energii wiązania, jakie widnieją w tabelach nr 14 i 15. W tabelach tych brakuje z kolei informacji na temat ugrupowań azotu, o którym Autorka wspomina na 102 stronie pracy. Szkoda również, że Doktorantka nie zamieściła wybranych widm XPS dla próbek przed procesem sorpcji jonów miedzi.

Tabela 26 powinna być zamieszczona po fragmencie tekstu odwołującego się do niej, czyli na stronie 142.

Z czego może wynikać odmienne zachowanie się próbki AC, tzn. spadek pojemności sorpcyjnej wobec jonów poszczególnych metali wraz ze wzrostem temperatury układu?

Pierwszy akapit w sekcji: *Wnioski* jest niepotrzebny, ponieważ cel pracy został już wcześniej dokładnie omówiony przez Autorkę w rozdziale 6.

Pragnę również zwrócić uwagę na drobne nieścisłości w przypadku danych bibliograficznych zamieszczonych w sekcji *Literatura*. W przypadku pozycji nr 3 poprawny tytuł artykułu powinien brzmieć *Biowęgiel – paliwo niskoemisyjne*, a dla pozycji nr 144 poprawny tytuł monografii zawierającej cytowany rozdział brzmi: *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*.

W pracy występują również drobne błędy językowe, stylistyczne oraz tzw. „literówki”.

Chciałbym jednak wyraźnie podkreślić, że żadna z przedstawionych powyżej uwag oraz sugestii nie umniejsza wartości merytorycznej prezentowanych wyników, jak również nie wpływa na bardzo pozytywną ocenę recenzowanej dysertacji. Nakreślone przez Autorkę cele badawcze zostały w pełni zrealizowane, a uzyskane wyniki wykazują istotne elementy nowości naukowej, czego najlepszym dowodem są artykuły przygotowane na ich podstawie i opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych.

Wniosek końcowy:

Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam jednoznacznie, że przygotowana przez Panią mgr Justynę Bąk dysertacja pt: „*Badania sorpcji wybranych jonów metali na biowęglach i sorbentach węglowych*” spełnia wszystkie kryteria stawiane pracom doktorskim, wymienione w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu



habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, z dnia 26 września 2016 r. Dlatego też kieruję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie wniosek o dopuszczenie Autorki do kolejnych etapów postępowania w przewodzie doktorskim. Ponadto, mając na uwadze ogromny nakład wykonanej pracy eksperymentalnej, jak również znaczny potencjał aplikacyjny uzyskanych wyników, wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o wyróżnienie ocenianej dysertacji.

Wanda Polk