

Prof. dr hab. Małgorzata Pawłowska
Wydział Inżynierii Środowiska
Politechnika Lubelska
Ul. Nadbystrzycka 40B
20-618 Lublin

Lublin, dnia 30.11.2018 r.

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr Justyny Bąk
pt.: „Badania sorpcji wybranych metali na biowęglach
i sorbentach węglowych”

1. Podstawy formalne sporządzenia recenzji

Oceny rozprawy doktorskiej mgr Justyny Bąk dokonano na zlecenie Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (pismo z dn. 8.11.2018 r.) na podstawie przedłożonego maszynopisu zawierającego treść rozprawy doktorskiej oraz skrócony opis dorobku naukowego Doktorantki.

Podstawę oceny stanowiły wymogi stawiane rozprawom doktorskim zawarte w Ustawie z dn. 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595, z późn. zm.) oraz Rozporządzeniu MNiSW z dnia 30 października 2015 w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2015, poz. 1842).

2. Trafność wyboru tematyki pracy

Biowęgiel wytwarzany w procesach termicznego rozkładu biomasy, prowadzonych w warunkach ograniczonej dostępności tlenu, zyskuje coraz większe zainteresowanie zarówno wśród naukowców, jak i praktyków poszukujących skutecznych i zarazem tanich metod usuwania lub zmniejszania mobilności zanieczyszczeń w środowisku. Badania wskazują na ogromny potencjał tego materiału jako czynnika poprawiającego jakość gleb i gruntów rekultywowanych oraz usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych i mieszanin gazowych. Jak wskazują wyniki badań literaturowych opublikowane w czasopiśmie Chemosphere (Li i in., 2017) wciąż nie do końca poznane są mechanizmy sorpcji wielu pierwiastków na sorbentach wytworzonych na bazie biowęgla oraz możliwości modyfikacji biowęgla prowadzące do zwiększenia ich zdolności sorpcyjnych, co ma kluczowe znaczenie dla upowszechnienia wykorzystania biowęgla jako sorbentu.

Zaletą biowęgla w porównaniu do węgla aktywnego i innych konwencjonalnych sorbentów jest jego niski koszt oraz szerokie spektrum substratów, które mogą być użyte do jego produkcji. Nie bez znaczenia jest również możliwość tworzenia biowęgla

z odpadów, np. pochodzących z przemysłu rolno-spożywczego, osadów ściekowych, a nawet wydzielonej frakcji odpadów komunalnych. Takie przetwarzanie odpadów jest zgodne z promowanym w Unii Europejskiej modelem gospodarki o obiegu zamkniętym.

W tym kontekście przeprowadzone przez mgr Justynę Bąk badania procesu sorpcji wybranych pierwiastków stanowiących zagrożenie dla środowiska na kilku rodzajach biowęgla wytworzonego z odpadów pochodzących z rolnictwa, przemysłu spożywczego i gospodarki komunalnej, w pełni wpisują się w nurt współczesnych zainteresowań naukowych i znacznym stopniu uzupełniają lukę badawczą w zakresie wyjaśniania podstaw procesów sorpcji wybranych pierwiastków. Ponadto wyniki tych badań pozwalają na opracowanie konkretnych wytycznych odnośnie doboru sorbentu oraz najkorzystniejszych warunków jego stosowania w zależności od rodzaju zanieczyszczenia.

W pracy poruszone zostało również, słabo do tej pory zbadane, zagadnienie sorpcji lantanowców (La, Ce, Nd) na biowęglach. Pierwiastki zaliczane do tej grupy są dziś niezbędne dla zapewnienia funkcjonowania przemysłu samochodowego, chemicznego, elektrochemicznego, metalurgicznego i wielu innych. W związku z rosnącym zużyciem tych pierwiastków rosną również ich stężenia w różnych elementach środowiska: w glebach, wodach, czy osadach dennych. Sorpcja lantanowców na biowęglu nie tylko przyczynia się do poprawy jakości środowiska, ale może być w przyszłości metodą umożliwiającą ich odzysk.

3. Ocena struktury pracy

Recenzowana praca stanowi obszerne opracowanie liczące 223 strony (z wyłączeniem opisu dorobku naukowego). Jej układ odpowiada powszechnie przyjętemu schematowi rozpraw doktorskich opartych na wynikach badań eksperymentalnych, w którym po wprowadzeniu i przeglądzie literatury zostaje przedstawiony cel i zakres pracy, opis procedur badawczych i metod analitycznych, a następnie omówienie wyników badań, ich dyskusja oraz wnioski. Końcowe elementy pracy stanowią: spis literatury, opis dorobku naukowego Doktorantki oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Orientację w tekście ułatwia wykaz użytych w pracy skrótów zamieszczony bezpośrednio po spisie treści.

Praca podzielona jest na 13 rozdziałów, z czego 5 początkowych tworzy „Część teoretyczną”, a pozostałe 8 „Część doświadczalną”.

Przeгляд literatury (Rozdziały 1-5) stanowi ok. 25% objętości pracy. Przedstawiono w nim zagadnienia bezpośrednio związane z tematyką pracy, takie jak: opis właściwości i genezy biowęgla oraz węgla aktywnych, jak również sposoby ich zastosowania.

W rozdziale 6 przedstawiono cel pracy oraz zakres przeprowadzonych badań. Ponadto podano źródła ich finansowania.

Rozdział 7 obejmuje spis odczynników, materiałów, sprzętu i aparatury badawczej użytej podczas badań. Omówiono w nim metody prowadzenia badań właściwości fizykochemicznych sorbentów (tytuł tego paragrafu „Charakterystyka fizykochemiczna stosowanych sorbentów” jest nieco mylący bo wskazuje raczej na omówienie wyników

badan), metodykę prowadzenia badań sorpcji i desorpcji jonów wybranych metali ciężkich: Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II) i Pb(II), wyznaczania równowagi procesu, badań kinetyki i termodynamiki procesu.

W kolejnych rozdziałach omówiono kolejno wyniki badań właściwości fizykochemicznych sorbentów przed i po procesie sorpcji, badania sorpcji jonów metali ciężkich na biowęglach i węgla aktywnym w układach jednoskładnikowych, badania desorpcji tych jonów z tych sorbentów, badania sorpcji jonów metali ciężkich na tych samych sorbentach w układach wieloskładnikowych, badania sorpcji jonów metali ciężkich na syntetycznych sorbentach węglowych, otrzymanych w procesie wygrzewania zużytych jonitów (kationity silnie kwasowe oraz kationity słabo kwasowe) oraz badania procesu sorpcji jonów trzech metali z grupy lantanowców (La(III), Ce(III), Nd(III)) na biowęglach magnetycznych.

Omówienie wyników badań i ich dyskusja stanowią najobszerniejszą część pracy (ok. 50% całości opracowania).

Pracę kończą czterostronicowe Wnioski z badań.

Spis literatury liczy 236 ponumerowanych pozycji ułożonych w kolejności cytowania.

4. Ocena merytoryczna

Praca stanowi komplementarne studia nad procesem sorpcji na biowęglach i sorbentach węglowych jonów pięciu powszechnie występujących w środowisku metali ciężkich: Cd, Co, Cu, Pb i Zn, oraz ich desorpcji. Bazowym sorbentem użytym w badaniach był biowęgiel wyprodukowany przez Coaltec Energy (USA) w procesie zgazowania odpadów, pochodzących głównie z rolnictwa. W wyniku modyfikacji tego biowęgla z użyciem siarczanu(VI) żelaza(II) i tetrahydroboranu sodu utworzono trzy rodzaje biowęgla magnetycznego (MBC2, MBC2 i MBC3), różniące się proporcją czynników użytych podczas modyfikacji i czasem trwania procesu, oraz cztery rodzaje biowęgla modyfikowanego chitozanem (BC-CS 1-1, BC-CS 2-1, BC-CS 4-1 i BC-CS 8-1), różniące się proporcją biowęgla do chitozanu. Próbę kontrolną stanowił komercyjny węgiel aktywny (Purolite AC 20G).

Badania rozpoczęto od przeprowadzenia szczegółowych analiz właściwości fizykochemicznych sorbentów. Wyznaczono wielkość powierzchni właściwej, średnice, objętości i rozkład porów, przeanalizowano morfologię powierzchni, oznaczono skład chemiczny warstwy powierzchniowej i fazy krystaliczne w składzie sorbentów oraz ustalono grupy funkcyjne na ich powierzchni. Ponadto przeanalizowano zmiany zachodzące w sorbentach podczas zadanego wzrostu i spadku temperatury. Badania te wykonano z zastosowaniem adekwatnych do uzyskania zamierzonego celu technik badawczych, takich jak skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), porozymetria gazowa (ASAP), dyfraktometria rentgenowska (XRD), spektroskopia fotoelektrona (XPS), spektroskopia w podczerwieni (ATR-FTIR) oraz termogravimetria wraz z termogravimetrią różnicową. Ponadto wyznaczono punkt zerowego ładunku

elektrycznego i gęstość ładunku powierzchniowego badanych sorbentów metodą potencjometryczną.

Badania sorpcji i desorpcji metali prowadzono w układzie stacjonarnym, zmieniając odpowiednio warunki przebiegu procesu w zależności od zamierzonego celu badań. W przypadku badań sorpcji jonów metali oceniano wpływ masy sorbentu (0,1 i 0,2g w 20 mL roztworu), początkowego pH (2-6) i stężenia (50-600 mg/L) roztworu oraz czasu kontaktu (1-360 min.) na przebieg i efektywność sorpcji. Badania desorpcji miały na celu ocenę wpływu rodzaju czynnika desorbującego (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 o stężeniu 1 mol/L) oraz czasu trwania procesu (1-360 min.) na efektywność usuwania z powierzchni sorbentów zaadsorbowanych jonów metali. Na podkreślenie zasługuje również uwzględnienie w badaniach układów wieloskładnikowych. Odrębne zagadnienia badawcze, pominięte w opisie celu pracy, stanowią badania usuwania trzech pierwiastków z grupy lantanowców na biowęglach magnetycznych oraz badania sorpcji metali ciężkich na syntetycznych sorbentach węglowych, wyprodukowanych ze zużytych żywic jonowymiennych o charakterze kationitów silnie i słabo kwasowych.

Nie mam zastrzeżeń do przyjętego zakresu badań, metodyki prowadzenia eksperymentów oraz wykorzystanych metod badawczych. Pozwoliły one w pełni zrealizować cel pracy, który został sformułowany następująco: „Podstawowym celem (...) było zbadanie możliwości użycia węgla aktywnego, biowęgla i sorbentów na bazie biowęgla: biowęgli magnetycznych oraz modyfikowanych chitozanem do usuwania jonów Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) , Co(II) i Pb(II) z roztworów wodnych”. Przy formułowaniu celu Doktorantka skupiła się na aspekcie praktycznym, który oczywiście jest istotny, jednak zdobycie nowej wiedzy powinno być mocniej zaakcentowane. Szczególnie, że pod względem naukowym praca wnosi szereg nowych, ważnych informacji, które poszerzają aktualny zasób wiedzy na temat mechanizmów sorpcji na biowęglach i innych sorbentach węglowych oraz czynników wpływających na przebieg i efektywność tego zjawiska w odniesieniu do sorpcji jonów metali ciężkich i lantanowców z roztworów wodnych.

Przegląd literatury stanowi logiczne wprowadzenie do zagadnień, będących przedmiotem pracy, zwracając uwagę na luki badawcze istniejące w omawianej problematyce. Przeanalizowano w nim wpływ procesu produkcji biowęgla na jego właściwości istotne z punktu widzenia zastosowania w procesach usuwania zanieczyszczeń. Przedstawiono szeroki i ciekawy opis zastosowań biowęgla w różnych dziedzinach działalności człowieka. W tej części pracy znalazło się jednak kilka nieścisłości, wynikających w dużej mierze w bezkrytycznego podejścia do informacji przedstawianych w cytowanych źródłach oraz nieprecyzyjnego tłumaczenia tekstów z artykułów obcojęzycznych.

Uwagi szczegółowe odnoszące się do tej części pracy są następujące:

- nieścisłości terminologiczne i nieprecyzyjne pojęcia: np. „rośliny rolne”, „płodność gleby”, „nawóz drobiowy”, „odpady pochodzące z paliw”, „paliwa uboczne”,
- nie wyjaśniono dlaczego opis usuwania WWA z osadów ściekowych znalazł się w paragrafie dotyczącym zastosowania biowęgla w rolnictwie,

- pojęcie użyte do opisu zachowania się azotu i siarki w wysokich temperaturach (str. 41) nie jest prawidłowe,
- pozytywny wpływ dodatku biowęgla do gleby w stosunku do WWA raczej nie wiąże się ze zmniejszeniem ich ilości, tylko dostępności dla organizmów,
- podział surowców przedstawiony na rys. 4 nie jest logiczny. Pojęcie „biomasa” obejmuje różne rodzaje materiałów biologicznego pochodzenia, w tym wszystkie wymienione jako odrębne surowce, tj. biomasę rolniczą, odchody zwierząt, odpady spożywcze, biomasę regionalną. Podział jest więc nierozłączny.
- biowęgiel produkuje się z osadów ściekowych, które powstają podczas oczyszczania ścieków, a nie ze ścieków,
- w jaki sposób wyliczono zmniejszenie emisji CO₂ w czasie na skutek uwęglania biomasy w zakładzie w Sędziszowie?
- kompostowanie nie jest metodą unieszkodliwiania odpadów, tylko ich przygotowania do odzysku, a to w gospodarce odpadami stanowi istotną różnicę.

Bardzo wysoko oceniam poziom merytoryczny pracy badawczej, który świadczy o dużej wiedzy Doktorantki z zakresu fizykochemii powierzchni i umiejętności doboru narzędzi badawczych do konkretnych zadań. O wysokim poziomie naukowym pracy świadczy fakt, że znaczna część wyników uzyskanych w ramach jej realizacji została opublikowana w recenzowanych artykułach przyjętych do czasopism o zasięgu międzynarodowym. Uważam, że materiały które nie zostały jeszcze opublikowane, takie jak np. wyniki analizy metodą XRD i XPS sorbentów po procesie sorpcji, wyniki badań punktu zerowego ładunku dla niektórych sorbentów stanowią cenny pod względem naukowym materiał źródłowy do przygotowania kolejnych prac, mających szansę na publikację w czasopiśmie wysokopunktowanym.

Bardzo interesujące zagadnienie poruszone w pracy, które w mojej opinii nie zostało wystarczająco podkreślone, na co wskazuje brak odniesienia do niego we wnioskach, stanowią badania sorpcji lantanowców z roztworów wodnych. Ze względu na rosnące w ostatnich latach zainteresowanie tymi pierwiastkami ze strony przemysłu ich stężenia w środowisku rosną, a problem ten będzie z pewnością narastał z czasem. Jest to więc kierunek badań który warto dalej rozwijać, szczególnie że sorbenty węglowe okazały się przydatne do usuwania pierwiastków z tej grupy, takich jak La, Ce, Nd. Celowe byłoby przeanalizowanie układów wieloskładnikowych, w których lantanowce znalazłyby się w mieszaninach z innymi pierwiastkami, z którymi mogą występować łącznie w układach rzeczywistych. To pozwoliłoby ocenić powinowactwo biowęgla do poszczególnych lantanowców.

Kilka kwestii poruszonych w części badawczej pracy wymaga jednak wyjaśnienia:

- jak należy rozumieć termin „całkowity rozmiar porów”?
- jak zdefiniowano i wyznaczano powinowactwo sorbentu do sorbowanych substancji? Nie zostało to przedstawione w części metodycznej pracy.

- czy wartości parametru E_a z modelu Dubinina-Raduszkiewicza mieszczące się w przedziale 16,467-21,001 wyznaczone w przypadku sorpcji kadmu na biowęglu wskazują na wymianę jonową?

Reasumując, przedstawiona do oceny praca doktorska stanowi wartościowe opracowanie naukowe, wnoszące istotne, nowe elementy poznawcze do wiedzy na temat wpływu modyfikacji biowęgla na ich właściwości fizykochemiczne, decydujące o przydatności do wykorzystania w procesach usuwania metali ciężkich i pierwiastków ziem rzadkich z roztworów wodnych, np. zanieczyszczonych wód czy ścieków. Uzyskane wyniki mają duży potencjał aplikacyjny. Są podstawą do opracowania skutecznych i tanich sorbentów mających szerokie zastosowanie w procesach usuwania zanieczyszczeń mineralnych z roztworów wodnych z różnych elementów środowiska.

Za najcenniejsze pod względem naukowym i aplikacyjnym kwestie przedstawione w pracy uważam:

- szczegółowe przebadanie sorbentów przed i po procesie sorpcji, pod względem właściwości fizykochemicznych, dające podstawę do wyjaśnienia mechanizmów sorpcji i ustalenia najbardziej korzystnych warunków prowadzenia procesu,
- ustalenie szeregów powinowactwa poszczególnych sorbentów względem jonów metali ciężkich w układach mono- i wieloskładnikowych, wskazujące na przydatność wyników uzyskanych podczas badań monoskładnikowych do modelowania procesów w warunkach rzeczywistych,
- dokonanie oceny wpływu sposobu modyfikacji biowęgla za pomocą soli żelaza i tetrahydroboranu sodu oraz chitozanu na wydajność sorpcji jonów metali ciężkich z roztworów wodnych, pozwalające na wybór właściwego sorbentu w zależności od składu chemicznego oczyszczanego medium,
- przeprowadzenie porównania efektywności sorpcji na biowęglu i sorbentach uzyskanych na jego bazie z komercyjnie dostępnym węglem aktywnym, pozwalające na ocenę przydatności tych pierwszych do wykorzystania w praktyce,
- przeprowadzenie badań kinetycznych, równowagowych i termodynamicznych, pozwalające na ocenę charakteru sorpcji oraz wskazanie mechanizmów wiązania jonów metali ciężkich na poszczególnych sorbentach.
- dokonanie oceny wpływu rodzaju czynnika desorbującego i czasu trwania procesu na skuteczność desorpcji jonów metali, dające wskazówki praktyczne odnośnie warunków regeneracji sorbentów.

5. Uwagi redakcyjne i formalne

Praca jest dobrze przygotowana pod względem technicznym. Ilość błędów interpunkcyjnych i typograficznych jest niewielka.

Ważniejsze uwagi formalne są następujące:

- w kwestii podziału treści pracy - opis sposobu przygotowania sorbentów syntetycznych ze zużytych jonitów powinien być umieszczony w części metodycznej pracy, a nie w opisie wyników.
- dla zobrazowania wymiaru obrazu na zdjęciach z mikroskopu elektronowego wskazane jest wprowadzenie skali lub podanie wielkości powiększenia,
- przy dzieleniu tabeli na dwie strony należy powtórzyć wiersz z opisem zawartości kolumn.

6. Podsumowanie i wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska pt: „Badania sorpcji wybranych metali na biowęglach i sorbentach węglowych” stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a mgr Justyna Bąk wykazała się szeroką znajomością problematyki sorpcji, jej mechanizmów i uwarunkowań. Wykazała się także umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań naukowych, znajomością metod analitycznych umożliwiającą wnikięcie w mikrostrukturę badanych sorbentów, umiejętnością interpretacji i dyskusji wyników oraz dokonania syntezy obszernego materiału uzyskanego w eksperymentach.

Stwierdzam, że mgr Justyna Bąk spełnia kryteria określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595, z późn. zm.) dla kandydatów ubiegających się o nadanie stopnia naukowego doktora. Doktorantka przedstawiła oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i wykazała się ogólną wiedzę teoretyczną w zakresie związanym z problematyką pracy. ***Wnioskuje zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie mgr Justyny Bąk do dalszych etapów postępowania kwalifikacyjnego o nadanie stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie chemia.***

Ponadto, biorąc pod uwagę walory naukowe przedstawionej pracy i nieprzeciętny dorobek naukowy Doktorantki, którego miarą jest 6 prac w czasopismach z IF od 1,1 do 6,216, w tym jedna z listy Highly Cited Paper, kilka pełnotekstowych komunikatów w recenzowanych materiałach konferencyjnych i kilkanaście wystąpień lub posterów na konferencjach wnioskuje o wyróżnienie pracy.

Margoneta Pawłowska