

Poznań, 23.08.2021 r.

## RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr Małgorzaty WASILEWSKIEJ

pt.: „Badanie kinetyki adsorpcji aromatycznych związków organicznych na adsorbentach węglowych – wpływ struktury adsorbentu i warunków procesu”

**Podstawa:** uchwała Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie i pismo Dyrektora Instytutu prof. dr hab. Małgorzaty Grabarczyk z dnia 9 czerwca 2021 r.

**Podstawa prawna:** rozporządzenie MNiSW z dnia 26 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z dnia 30 września 2016 r.).

### Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Wasilewskiej została zrealizowana w Katedrze Chemii Fizycznej, Instytutu Nauk Chemicznych, Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Anny Deryło-Marczewskiej. Promotorem pomocniczym pracy była dr Magdalena Błachnio. Recenzowana rozprawa dotyczy zbadania i określenia wpływu struktury adsorbentu oraz warunków prowadzenia procesu adsorpcji na jego kinetykę. Tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar chemii fizycznej ze szczególnym uwzględnieniem badań procesów równowagowych, kinetyki adsorpcji, zależności temperaturowych, desorpcji oraz zastosowań różnych równań i modeli kinetyki adsorpcji i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Promotora.

Przedstawiona rozprawa jest opracowaniem liczącym 206 strony plus 20 stron załącznika w którym doktorantka przedstawiła wykaz swoich osiągnięć naukowych. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Praca napisana jest w języku polskim, ma typową konstrukcję eksperymentalnych prac doktorskich i podzielona jest na rozdziały: *Wprowadzenie*, *Część literaturowa*, *Cel i zakres pracy* oraz *Część doświadczalna* – ten rozdział składa się trzech podrozdziałów: *Metodyka pomiarów*, *Wyniki pomiarów i ich interpretacja* oraz *Podsumowanie i wnioski*. Na wstępie pracy doktorskiej mgr Małgorzaty Wasilewskiej umieszczony jest *spis treści*, po nim *wykaz skrótów i akronimów cytowanych w tekście*. Po rozdziale *Część doświadczalna* znajduje się spis cytowanej w rozprawie *bibliografii*, który liczy łącznie 215 pozycji (wykazanych jest 214 pozycji jednak pomiędzy pozycją 207 a 208 jest jeszcze jeden odnośnik literaturowy, któremu nie został przypisany numer). Po spisie bibliografii Doktorantka umieściła wspomniany wyżej załącznik przedstawiający wykaz Jej osiągnięć naukowych, a cała praca doktorska zakończona jest *streszczeniem* w języku polskim i angielskim.

### Dorobek naukowy doktorantki

Jak wynika z przedłożonej dokumentacji Doktorantka jest współautorką 5 publikacji naukowych znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* oraz 14 rozdziałów w monografiach naukowych, z czego 5 znajduje się na liście ministerialnej. 2 publikacje z listy JCR oraz 3 rozdziały w monografiach (w tym jeden z listy ministerialnej) stanowią wyniki badań przedstawionej rozprawy doktorskiej. Ponadto mgr Małgorzata Wasilewska jest współautorką 7 wykładów (2 wygłosiła osobiście), 68 komunikatów (50 wygłosiła osobiście) oraz 85 posterów wygłaszanych oraz przedstawianych na konferencjach międzynarodowych i krajowych. Brała udział jako wykonawca w 2 projektach międzynarodowych: w projekcie „NanoBioMat” oraz w polsko-ukraińskim projekcie na wymianę osobową na lata 2018-2019. Pozyskiwała także dotacje celowe na prowadzenie badań dla młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich na Wydziale Chemii UMCS. Czterokrotnie była na pobytach naukowych (stażach naukowych) w ośrodkach zagranicznych znajdujących się na Ukrainie oraz w Rosji. Mgr Małgorzata Wasilewska za swoje prezentacje została kilkakrotnie wyróżniana na

konferencjach. Ponadto kierowała pracami w ramach współpracy w zakresie badań naukowo-badawczych prowadzonych wspólnie z ICN Polfa Rzeszów S.A.. Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Młodych Naukowców. Godnym podkreślenia jest także fakt, iż Doktorantka pomimo, że jest na początku swojej drogi naukowej otrzymuje do recenzji artykuły naukowe z czasopism znajdujących się na liście JCR.

### Celowość podjęcia tematu badawczego

Przedmiot recenzowanej pracy doktorskiej jest interesujący, tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar chemii fizycznej, technologii materiałów porowatych oraz szeroko pojętej ochrony środowiska.

Nieustanny rozwój przemysłu z każdym rokiem naraża środowisko naturalne na coraz większe zanieczyszczenia. Do najbardziej znanych substancji zanieczyszczających atmosferę należą: tlenki siarki, azotu oraz tlenek węgla(IV). Z kolei do wód powierzchniowych i gruntowych przedostają się m.in: barwniki, pestycydy, nawozy sztuczne czy metale ciężkie. Biorąc pod uwagę różny charakter zanieczyszczeń, w celu ich eliminacji stosuje się procesy: koagulacji, sedymentacji, strącania, ekstrakcji i filtracji. Ze względu na ilość związków powodujących zanieczyszczenia, wspomniane procesy nie gwarantują wystarczającego stopnia oczyszczenia wód. Wdrożenie strategii służącej rozwiązywaniu problemów środowiskowych jest nie lada wyzwaniem dla naukowców.

W ciągu ostatnich kilku lat dużym zainteresowaniem w procesach usuwania gazowych i ciekłych zanieczyszczeń cieszą się metody adsorpcyjne. Adsorpcja to zjawisko powierzchniowe, którego istotą jest nagromadzenie się na powierzchni adsorbentu cząsteczek adsorbentu znajdujących się blisko granicy dwóch faz: adsorbent - adsorbat. Proces ten może zachodzić w następujących układach: ciecz - gaz, ciecz - ciecz, ciało stałe - gaz, ciało stałe - ciecz. W rzeczywistości najczęściej wykorzystywane są procesy adsorpcji w których adsorbentem są ciała stałe. Wśród szerokiej gamy adsorbentów wyróżniamy m.in.: uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe, zeolity, sita molekularne czy węgle aktywne. Dobry adsorbent powinien charakteryzować się wysoką pojemnością sorpcyjną, stabilnością, selektywnością, wytrzymałością mechaniczną i niskim kosztem produkcji.

Z technologicznego punktu widzenia ważnym aspektem jest koszt produkcji wytworzonego materiału porowatego. Dlatego też pomimo szerokiej gamy adsorbentów węglowych dostępnych na rynku, nadal najczęściej wykorzystywanymi materiałami są węgle aktywne.

Adsorpcja jak wiadomo jest procesem wieloetapowym i jej przebieg uzależniony jest od wielu czynników odnoszących się do adsorbentu. W związku z tym faktem badania prowadzące do dokładniejszego poznania i głębszego zrozumienia kinetyki adsorpcji przyczyniają się do lepszej kontroli procesów usuwania zanieczyszczeń, zarówno z fazy ciekłej jak i gazowej, dzięki czemu procesy te stają się bardziej efektywne.

Powyższe fakty potwierdzają zasadność podjętego tematu i przedstawionego w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji mgr Małgorzaty Wasilewskiej.

### Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Doktorantka na wstępie swojej rozprawy umieściła wprowadzenie uzasadniające celowość podjętej tematyki dotyczącej badań kinetyki adsorpcji. Rozdział pierwszy czyli przegląd literatury rozpoczęła od omówienia podstaw teorii adsorpcji. Przybliżyła podstawowe informacje dotyczące procesu adsorpcji, a następnie skupiła się na izotermach adsorpcji, które to są podstawą charakterystyki porównawczej wielu rodzajów adsorbentów oraz determinują optymalny wybór warunków prowadzenia procesu. W kolejnym podrozdziale skupiła się na równaniach i modelach wykorzystywanych do opisu kinetyki adsorpcji. Następnie omówiła czynniki wpływające na kinetykę adsorpcji z roztworu. Omówiła wpływ adsorbentu, pH, temperatury, szybkości mieszania i obecności substancji konkurującej. W kolejnym rozdziale skupiła się na adsorbentach węglowych opisując ich otrzymywanie, właściwości i zastosowanie. Ostatni fragment części literaturowej mgr Małgorzata Wasilewska poświęciła zagadnieniom związanym z aromatycznymi związkami organicznymi, które w przeprowadzonych badaniach były stosowane jako adsorbenty. Scharakteryzowała: 4-nitrofenol, 3-nitrofenol, 2-nitrofenol, kwas 4-nitrobenzoesowy, kwas 2-(3-bromofenoksy)propionowy, benzenosulfonian sodu, bromek fenylotrimetyloamoniowy oraz błękit metylenowy.

Podsumowując część literaturową można powiedzieć, że została ona dobrze zaplanowana i przedstawiona w sposób bardzo przejrzysty, czytelny i interesujący. Zawiera dobrze dobrane i odpowiadające tematyce rozprawy podrozdziały oparte na wielu pracach naukowych.

W drugim rozdziale dysertacji mgr Małgorzata Wasilewska przedstawiła cel i zakres pracy, które sformułowała w sposób jasny i wyczerpujący.

Kolejny rozdział zatytułowany „Część doświadczalna”, jak wspomniałem wcześniej, Doktorantka podzieliła na 3 podrozdziały. W pierwszym z nich „Metodyka pomiarów” skupiła się na części eksperymentalnej swojej dysertacji. Przedstawiła w nim aparaturę oraz przybliżyła metody badawcze i pomiarowe, jakie stosowała i które miały pomóc w osiągnięciu założonych celów.

Kolejny podrozdział „Wyniki pomiarów i ich interpretacja” mgr Małgorzata Wasilewskiej rozpoczęła od charakterystyki stosowanych adsorbentów, którymi były komercyjne węgle aktywne wybrane z oferty firmy Norit. Omówiła otrzymane wyniki dotyczące pomiarów adsorpcji/desorpcji azotu (właściwości strukturalne), miareczkowania potencjometrycznego (właściwości kwasowo-zasadowe), analizy termogravimetrycznej (właściwości powierzchniowe i termiczne) oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS, właściwości powierzchniowe). Następnie omówiła wyniki analiz danych kinetyki i równowagi adsorpcji, a jako adsorbaty wykorzystywała, wymienione wcześniej w recenzji, aromatyczne związki organiczne o zróżnicowanych właściwościach kwasowo-zasadowych i zastosowaniach. Skupiła się na wpływie struktury adsorbentu, wpływie stężenia adsorbentu i masy adsorbentu, wpływie pH, temperatury i szybkości mieszania oraz wpływie obecności substancji konkurującej. W tym miejscu należy nadmienić, iż w przedstawionej do recenzji dysertacji Doktorantka skupiła się głównie na badaniach kinetycznych, traktując badania równowagi adsorpcji jako pomocnicze.

Ostatni, trzeci podrozdział części doświadczalnej został poświęcony podsumowaniu i najważniejszym wnioskom wynikającym z przeprowadzonych badań.

Podsumowując ten rozdział rozprawy doktorskiej należy powiedzieć, że został on dobrze zaplanowany i przedstawiony w sposób czytelny oraz zrozumiany dla czytelnika,

a przedstawione podrozdziały stanowią zamkniętą i wzajemnie uzupełniającą się całość. Przedstawiony przez mgr Małgorzatę Wasilewską materiał doświadczalny i dyskusja uzyskanych wyników wnosi znaczący element nowości naukowej w obecny stan wiedzy, a przeprowadzone badania odznaczają się oryginalnością i mają duży potencjał w aspekcie ich zastosowania nie tylko w teorii ale również w praktyce. Postawione cele pracy zostały poprawnie i w pełni zrealizowane.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej mgr Małgorzaty Wasilewskiej zaliczam przede wszystkim wykazanie na podstawie przeprowadzonych badań znaczącego wpływu pH środowiska, temperatury, szybkości mieszania i obecności substancji konkurującej na kinetykę i równowagę procesu adsorpcji

#### Uwagi do merytorycznej strony rozprawy doktorskiej

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań, niejasności i błędów czy też fragmentów polemicznych. W treści rozprawy doktorskiej można się doszukać elementów budzących pewne wątpliwości lub niedosyt informacji, należy jednak dodać, iż jest ich niewiele i nie zmniejszają wartości i istoty prezentowanych wyników oraz mojej pozytywnej oceny recenzowanej pracy. Moje pytania dotyczące recenzowanej dysertacji, które nasunęły mi się podczas czytania pracy i które wynika bardziej z mojej ciekawości niż ich braku w pracy, brzmią następująco:

1. Doktorantka jako adsorbenty stosowała komercyjne węgle aktywne - czym się kierowała przy ich wyborze?
2. Jakimi właściwościami fizyko-chemicznymi według Doktorantki powinien charakteryzować się „idealny” węgiel aktywny zastosowany jako adsorbent aromatycznych związków organicznych?
3. Czy Doktorantka brała pod uwagę aby samemu wytworzyć taki materiał?

Na zakończenie pragnę jednak zwrócić uwagę Doktorantce, że nie należy używać słowa „własność”, które pojawiło się w tekście pracy, tylko słowa „właściwość” czyli zamiast

np. własności kwasowo-zasadowe powinno być właściwości kwasowo zasadowe. Poza tym ilość błędów redakcyjnych i językowych jest niewielka biorąc pod uwagę ilość przedstawionego materiału.

### Uwagi końcowe

Uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr Małgorzaty Wasilewskiej jest dziełem o istotnych walorach zarówno poznawczych jak i aplikacyjnych. Po zapoznaniu się z treścią rozprawy twierdzą, że zgromadzenie bogatego materiału doświadczalnego wymagało dużego nakładu pracy. Z materiału zawartego w rozprawie wynika, że prace prowadzone były konsekwentnie i obejmowały wiele etapów. Z całym przekonaniem mogę stwierdzić, że przeprowadzone i przedstawione w dysertacji badania poszerzają wiedzę w zakresie badań chemii fizycznej ze szczególnym uwzględnieniem badań kinetyki adsorpcji związków organicznych na adsorbentach węglowych. Cel pracy został osiągnięty i praca posiada elementy nowości. Napisana jest starannie, czyta się ją z zainteresowaniem, a ilość błędów redakcyjnych jest niewielka biorąc pod uwagę ilość przedstawionego materiału.

### Wniosek końcowy

*Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Wasilewskiej spełnia wszystkie wymagania stawiane przez Ustawę o Tytule i Stopniach Naukowych z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz.595 z późniejszymi zmianami) oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadaniu tytułu profesora z dnia 26 września 2016 r., a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Wnioskuje zatem do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr Małgorzaty Wasilewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.*



Prof. dr hab. Robert Pietrzak