

UNIwersytet MIKOŁAJA KOPERNIKA



Toruń, 25.08.2021

Prof. dr hab. Stanisław Biniak,
Wydział Chemii
Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy

R E C E N Z J A

**Rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Wasilewskiej
pt. „Badania kinetyki adsorpcji aromatycznych związków organicznych na adsorbentach
węglowych – wpływ struktury adsorbentu i warunków procesu”**

Recenzowana rozprawa doktorska jest afiliowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej i została wykonana w Katedrze Chemii Fizycznej Instytutu Nauk Chemicznych. Promotorką pracy jest Prof. dr hab. Anna Deryło-Marczewska przy udziale Dr Magdaleny Błachnio jako promotora pomocniczego.

Tematyka rozprawy

Oceniana rozprawa jest pracą w pełni eksperymentalną i miała na celu uzyskanie nowych informacji o kinetyce procesów adsorpcji wybranych związków organicznych na komercyjnych węglach aktywnych stosowanych do oczyszczania wody. Podjęta tematyka wpisuje się w najbardziej aktualne trendy działań badawczych mających na celu opracowanie optymalnych warunków pracy filtracyjnych złóż węglowych stosowanych do uzdatniania wód konsumpcyjnych i oczyszczania ścieków przemysłowych. Wzrastające zanieczyszczenie środowisk wodnych antropogenicznymi substancjami organicznymi uciążliwymi, szkodliwymi lub wręcz toksycznymi dla organizmów roślinnych i zwierzęcych zmusza do polepszania stosowanych i poszukiwania nowych sposobów ich usuwania. Badania przebiegu oraz mechanizmów procesów adsorpcyjnych odpowiedzialnych za skuteczność filtracji na węglach aktywnych ma więc cały czas znaczącą rangę naukową zarówno w aspekcie poznawczym jak i praktycznym.

Ocena merytoryczna

Część literaturowa rozprawy to obszerny, ponad 40 stronicowy przegląd zagadnień związanych z tematyką rozprawy, który w kolejnych podrozdziałach zawiera najistotniejsze informacje o sposobach matematycznego opisu procesu adsorpcji w warunkach statycznych w tym kinetyki i dyfuzji wewnątrzziarnowej oraz czynników wpływających na przebieg procesów adsorpcyjnych takich jak: struktura porowata i chemiczna powierzchni adsorbentu, wartość pH układu, temperatura czy też obecność substancji konkurującej. Rozdział ten zamykają krótkie opisy właściwości adsorbentów węglowych oraz związków organicznych użytych w pracy jako adsorbaty. Ta część pracy przygotowana jest bardzo kompetentnie i świadczy o dobrej znajomości światowej literatury dotyczącej przedmiotu badań. Podjęta tematyka rozprawy będąca twórczym rozwinięciem wcześniejszych badań realizowanych w szerokim przedziale czasowym „zmusiła” niejako Doktorantkę do przytoczenia szeregu wyników i informacji nieraz odległych czasowo i obecnych w monografiach zajmujących tematyką adsorpcyjną czy też opracowaniach technologicznych. Tym nie mniej, większość z blisko 200 cytowanych tu publikacji powstało po roku 2000 co świadczy o nieustającym zainteresowaniu badaniami nad różnymi aspektami procesu adsorpcji.

Wnikliwa analiza literatury pozwoliła Doktorantce sformułować podstawowy cel pracy jakim było określenie wpływu budowy chemicznej adsorbatów organicznych oraz warunków adsorpcji na przebieg tego procesu, głównie na jego kinetykę. Głównym czynnikiem gwarantującym wysoką rangę naukową realizowanych badań jest kompleksowość opisu stanów równowagi adsorpcyjnej oraz uzyskanie danych szybkości procesu adsorpcji w szerokim przedziale czasowym z dużą gęstością próbkowania (do 100 punktów doświadczalnych na pomiar) co pozwala prawidłowo dopasować je do modelowych równań opisujących kinetykę adsorpcji.

Część eksperymentalną rozprawy rozpoczyna rozdział poświęcony metodom pomiarowym zastosowanym w procesie badawczym zarówno do scharakteryzowania strukturalnych i chemicznych właściwości adsorbatów węglowych jak i określenia wielkości adsorpcji równowagowej i szybkości procesów adsorpcyjnych. Stosując standardowe metody badawcze Doktorantka określiła teksturę ziaren (mikroskopia elektronowa), parametry strukturalne (niskotemperaturowa izoterma azotu) oraz gęstość ładunku powierzchniowego (miareczkowanie potencjometryczne) zastosowanych trzech sorbentów węglowych (GAC, RIB, RIAA). Zgodnie z oczekiwaniem badane węgle posiadały rozwiniętą strukturę porowatą oraz słabozasadowy charakter chemiczny powierzchni. Węgiel GAC o najmniejszej powierzchni właściwej wykazywał najsilniejsze właściwości zasadowe. Właśnie chemiczna struktura tego węgla została bardziej szczegółowo zbadana z zastosowaniem analizy

termicznej oraz spektroskopii fotoelektronów (XPS). Otrzymane dla tego węgla wyniki miareczkowania metodą Boehma, ze względu na małe stężenia grup powierzchniowych są do pominięcia. Metoda ta sprawdza się w oznaczeniach ilości powierzchniowych funkcyjnych grup na utleniająco modyfikowanych materiałach węglowych o kwasowym charakterze chemicznym powierzchni. Analiza termiczna oraz XPS czystego węgla GAC została powtórzona przy okazji badań mechanizmu adsorpcji nitrofenoli (rozdz. IV.2.2.4) i można zauważyć pewne różnice w stężeniu powierzchniowym pierwiastków (por. tabelę 2.1.2 na str. 73 i 2.2.4.19 na str. 155). **Czy Doktorantka ma jakieś wyjaśnienie tych różnic i na ile są one istotne dla opisu mechanizmów adsorpcji ?.**

Główną częścią rozprawy jest rozdział IV.2.2 poświęcony w całości prezentacji i dyskusji wyników badań nad kinetyką i stanami równowagowymi procesów adsorpcyjnych podzielony na sześć podrozdziałów zajmujących się różnymi aspektami tego procesu. W kolejnych podrozdziałach Doktorantka omówiła badania:

- (i) wpływu różnego położenia podstawnika w nitrofenolach (pozycje 2-,3-,4-) na przebieg adsorpcji z roztworów wodnych na węglu GAC;
- (ii) wpływu stężenia (cztery różne) adsorbentu i masy adsorbentu (cztery różne) na adsorpcję w układach: 4-nitrofenol/GAC oraz kwas 4-chlorofenoksyoctowy/RIB;
- (iii) wpływ pH roztworów (po trzy wartości pH): 4-nitrofenolu, kwasu 4-nitrobenzoesowego i błękitu metylenowego na adsorpcję na węglu GAC;
- (iv) wpływ temperatury (co 10 stopni w zakresie 278 – 328 K) na adsorpcję w układach: 2-, 3-, 4-nitrofenol/GAC, kwas 4-chlorofenoksyoctowy/RIB oraz kwas 3-bromofenoksypropionowy/RIB;
- (v) wpływ szybkości mieszania roztworu (9 prędkości w zakresie 0-400 rpm) na adsorpcję w układzie 4-nitrofenol/GAC;
- (vi) wpływ obecności substancji konkurującej na adsorpcję:
 - kwasu 4-chlorofenoksyoctowego na węglu RIAA w obecności benzosulfonianu sodu oraz bromku fenylotrimetyloamoniowego,
 - bromku fenylotrimetyloamoniowego na węglu RIAA w obecności kwasu 4-chlorofenoksyoctowego,
 - benzosulfonianu sodu na węglu RIAA w obecności kwasu 4-chlorofenoksyoctowego,
 - kwasu 4-nitrobenzoesowego na węglu GAC w obecności błękitu metylenowego,
 - błękitu metylenowego na węglu GAC w obecności kwasu 4-nitrobenzoesowego.

Każdy podrozdział zaczyna się opisem przeprowadzonych pomiarów, prezentacją graficzną wyników a następnie dane eksperymentalne przedstawiane zostają we współrzędnych liniowych Banghama pozwalających wstępnie określić mechanizm sorpcji. W dalszym toku dane są analizowane za pomocą modelowych równań matematycznych opisujących kinetykę adsorpcji w celu określenia jakości dopasowania a uzyskane parametry dopasowania przedstawione w tabelach pozwalają wskazać prawdopodobny mechanizm adsorpcji. **Jedynie w podrozdziale IV2.2.5. najpierw prezentowane są wyniki dopasowania, a później dane doświadczalne – to przeoczenie Doktorantki czy celowe przestawienie treści?**

Łącznie Doktorantka wykonała badania kinetyczne dla 72 układów pomiarowych, a dla części z nich również badania adsorpcji równowagowej. Biorąc po uwagę tylko czas trwania pomiarów kinetycznych (do 3000 min) jestem pod wrażeniem ogromu pracy doświadczalnej i ilości nagromadzonych wyników. Otrzymane wyniki w tej części pracy zestawiono na 36 rysunkach (zawierających nieraz po kilkadziesiąt wykresów) oraz 37 tabel. Niektóre rysunki (2.2.4.1; 2.2.6.1) zajmują kilka stron tekstu co utrudnia ich analizę. Szkoda, że Autorka nie podzieliła je biorąc pod uwagę np. odrębne układy adsorbat/adsorbent.

Dodatkowo podrozdział 2.2.4 zawiera niewyodrębnioną formalnie część (16 stronicową) poświęconą stabilności termicznej wybranego adsorbentu (GAC) po zaadsorbowaniu 2-, 3-, 4-nitrofenolu oraz analizie warstwy powierzchni sorbentu metodą XPS. Badania rezultatów rozkładu termicznego w atmosferze azotu i powietrza powierzchni węgla przed i po adsorpcji nitrofenoli (ubytek masy, efekty energetyczne, skład desorbowanych gazów) pozwoliły uzyskać niezwykle wartościowe informacje o różnicach w mechanizmie adsorpcji nitrofenoli powodowanych położeniem podstawnika. Wyniki pomiarów XPS dla tych układach potwierdziły istotny udział chemisorpcji nitrofenoli w całkowitej adsorpcji, oraz zróżnicowanie tego udziału od ich struktury (miejsca podstawnika w cząsteczce). **W tej części pracy Autorka popełniła jeden z nielicznych zauważalnych błędów, a mianowicie w tytule tabeli 2.2.4.20. wymieniła inne pierwiastki niż zawarte w tabeli z wynikami analizy XPS.** Przedstawione w poszczególnych częściach rezultaty pracy badawczej, zarówno zrealizowanych działań eksperymentalnych jak też ich obróbki teoretycznej każdorazowo kończy rzeczowa dyskusja wyników.

Całość części doświadczalnej pracy zamyka 5-stronicowy rozdział poświęcony podsumowaniu i wnioskowi ze zrealizowanych działań badawczych. Przedstawione wnioski są zebrane w 9-ciu kilku zdaniowych opisach co utrudnia wyłowienie najbardziej istotnych osiągnięć naukowych recenzowanej pracy. **Uważam, że Doktorantka podczas obrony powinna dokonać analizy tego tekstu i przedstawić skrótowy, skondensowany opis najważniejszych osiągnięć**

swojej pracy. Ze swojej strony uważam, że szczególnie cenne jest wykazanie, w oparciu o uzyskane wyniki badań kinetycznych, możliwości opisu mechanizmów adsorpcji i ich zmian na różnych etapach jej przebiegu oraz przy zmianie parametrów i warunków (np. obecność substancji konkurującej o aktywne centra adsorpcyjne) prowadzenia tego procesu adsorpcyjnego.

Tekst rozprawy zamyka spis literatury (214 pozycji) oraz wykaz osiągnięć naukowych Doktorantki. Uzyskane dotychczas osiągnięcia w formie publikacji (11 pozycji w tym 5 z listy filadelfijskiej) oraz niezwykle liczne udziały w konferencjach naukowych z jednej strony pozwoliły Doktorantce zweryfikować własne rezultaty badawcze, a z drugiej strony przyczyniły się do jej rozwoju naukowego i przygotowały do samodzielnej działalności naukowej.

Przedstawiona analiza strony redakcyjnej, brak istotnych uwag dotyczących redakcji tekstu a także nieliczne błędy i uchybienia edytorskie czy potknięcia językowe, wybitnie wskazują na staranność Autorki w redagowaniu treści rozprawy. Czytelna szata graficzna, precyzja opisów przebiegu i wyników eksperymentu, a przede wszystkim logiczne przedstawienie treści kolejnych rozdziałów wskazują na w pełni ukształtowaną i dojrzałą osobowość badacza, na zdolność analitycznego myślenia i umiejętność łączenia pracy eksperymentatorskiej z wnikliwą analizą wyników i ich interpretacją. Przedstawione wcześniej nieliczne uwagi w żadnej mierze nie mają wpływu na szczególnie wysoką ocenę pracy. Należy również zauważyć, że wyniki badań (od 2017 roku) były w częściowo publikowane, co wskazuje na istotną weryfikację dokonań badawczych Doktorantki.

Podsumowanie

Analiza treści przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej wyraźnie wskazuje na niezwykle wysoką ilość oraz jakość uzyskanych wyników doświadczalnych oraz sposobu ich interpretacji. Oceniana praca stanowi w pełni udokumentowane i oryginalne rozwiązanie ważnych problemów naukowych związanych adsorpcyjnym oczyszczaniem wód z substancji szkodliwych i toksycznych. Zaprezentowane wyniki pracy wnoszą do nauki światowej w tej dziedzinie istotne elementy nowości zarówno w warstwie poznawczej jak i zastosowaniach praktycznych. Treści zawarte w kolejnych rozdziałach pracy wskazują na wysoki poziom wiedzy ogólnej w różnych dziedzinach chemii w tym głównie chemii fizycznej.

Stwierdzam, że Doktorantka prezentuje się jako w pełni rozwinięta osobowość naukowa przygotowana do samodzielnej pracy badawczej, potrafiąca formułować zadania badawcze, znajdować odpowiednie narzędzia i metody ich realizacji oraz właściwie interpretować uzyskiwane wyniki.

Z pełnym przekonaniem uważam, że zwyczajowe i prawne (Ustawa 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 ze zmianami) wymagania stawiane kandydatom do stopnia doktora są w pełni spełnione. Recenzowana rozprawa stanowi więc podstawę do ubiegania się o stopień naukowy doktora nauk chemicznych. Zwracam się więc do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr Małgorzaty Wasilewskiej do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

