

Poznań, 16.05.2022 r.

## RECENZJA

pracy doktorskiej Pana mgr. Rafała OLCHOWSKIEGO

pt.: „Mezoporowate materiały węglowe jako repliki materiału SBA-15 – synteza, charakterystyka i zastosowanie w analityce wybranych pierwiastków śladowych”

### Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr. Rafała Olchowskiego została zrealizowana w Katedrze Chemii Analitycznej, Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Ryszarda Dobrowolskiego. Promotorem pomocniczym pracy była dr Joanna Dobrzyńska. Recenzowana rozprawa dotyczy syntezy, charakterystyki i zastosowania adsorbentów mezoporowatych do usuwania, separacji i/lub wzbogacania jonów metali śladowych. Tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar chemii analitycznej ze szczególnym uwzględnieniem badań nad syntezą, charakterystyką i zastosowaniem adsorbentów mikro i mezoporowatych oraz specjacji chemicznej pierwiastków śladowych i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Promotora.

Przedstawiona rozprawa jest opracowaniem bardzo obszernym liczącym 276 stron (150 rysunków i 67 tabel) plus 6 stron załącznika w którym doktorant przedstawił swoje CV oraz dorobek naukowy. 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: *Wstęp*, *Część literaturowa*, *Cel pracy* oraz *Część doświadczalna* – ten rozdział zawiera w sobie: spis aparatury i sprzętu laboratoryjnego oraz odczynników i materiałów stosowanych przez Doktoranta, opis stosowanych procedur, wyniki pomiarów i ich interpretację, a wszystko to

Strona 1

jest podsumowane rozdziałem *Podsumowanie i wnioski* po którym Autor umieścił spis cytowanej w rozprawie *bibliografii*. Ilość cytowanych w rozprawie publikacji naukowych jest imponująca i wynosi 478 pozycji. Na wstępie pracy doktorskiej mgr. Rafała Olchowskiego umieszczony jest *spis treści*, po nim *streszczenie* w języku polskim i angielskim a następnie *wykaz akronimów cytowanych w tekście*. Po spisie bibliografii Doktorant umieścił wspomniany wyżej załącznik przedstawiający Jego CV oraz dorobek naukowy.

### Dorobek naukowy doktoranta

Jak wynika z przedłożonej dokumentacji Doktorant jest współautorem 9 publikacji naukowych znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* oraz 19 innych publikacji recenzowanych materiałów pokonferencyjnych. Ponadto mgr Rafał Olchowski jest współautorem 10 komunikatów i 8 posterów wygłaszanych oraz przedstawianych na konferencjach międzynarodowych i krajowych. W roku 2015 odbył miesięczną praktykę studencką w Krajowym Laboratorium Pasz IŻ PIB w Lublinie, gdzie zdobywał doświadczenie zawodowe w pracy w laboratorium.

### Celowość podjęcia tematu badawczego

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

Porowate materiały węglowe cieszą się w ostatnim czasie ogromnym zainteresowaniem u przedstawicieli zarówno środowiska przemysłowego, jak i naukowego. Uporządkowane węgle charakteryzują się wyjątkowymi właściwościami chemicznymi, fizykochemicznymi i elektrycznymi. Materiały te posiadają wiele zastosowań w ochronie środowiska, katalizie, magazynowaniu i przetwarzaniu energii, nanotechnologii oraz farmacji i medycynie. Są wykorzystywane jako adsorbenty w procesach odzyskiwania rozpuszczalników, rozdzielania gazów oraz oczyszczania powietrza, wody i gazów przemysłowych.

XXI wiek stoi pod znakiem intensywnego rozwoju gospodarczego, technologicznego oraz przemysłowego. Coraz to nowsze odkrycia naukowe ułatwiają nam życie, mogą stwarzać poważne zagrożenia dla środowiska naturalnego człowieka. Szczególnie ważnym problemem jest zanieczyszczenie spowodowane metalami ciężkimi i półmetalami obecnymi w ściekach przemysłowych, pyłach oraz odpadach stałych. W głównej mierze dotyczy to dużych aglomeracji miejskich krajów wysoko uprzemysłowionych. Wprowadzone do środowiska metale ciężkie i półmetale mogą ulegać przekształceniom w bardziej toksyczne i biodostępne formy co w konsekwencji może prowadzić do akumulacji ich toksycznych form w organizmach żywych prowadząc do wielu poważnych chorób. W związku z tym, po pierwsze bardzo ważne jest skuteczne ich usuwanie już u źródeł emisji do środowiska, a po drugie efektywny monitoring śladowych ilości metali ciężkich i półmetali obecnych w próbkach środowiskowych. Niestety oznaczanie śladowych i ultraśladowych ilości pierwiastków w próbkach środowiskowych o skomplikowanym składzie matrycy nadal stanowi poważny problem, mimo nieustannego rozwoju technik analitycznych. Bardzo często konieczne jest wprowadzenie wstępnego etapu separacji i/lub wzbogacania analitu do procedury analitycznej. Najlepiej jest, kiedy oba te wyzwania czyli adsorpcję i monitoring można prowadzić za pomocą tych samych materiałów. Przez wiele lat otrzymano, scharakteryzowano i zastosowano w tym celu wiele materiałów, spośród których ogromne nadzieje są stawiane przed uporządkowanymi mezoporowatymi węglami ponieważ te materiały uważane są za jedne z najbardziej skutecznych. Dzieje się tak, nie tylko ze względu na ich wyjątkowe właściwości chemiczne i fizykochemiczne (wynikające z ich dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej oraz dużej całkowitej objętości porów) ale również na możliwość poprawy tych właściwości za pomocą wszelkiego rodzaju modyfikacji polegających na wprowadzaniu do struktury węgla różnych związków. Ponadto należy także dodać, iż możliwość regeneracji adsorbentu, pozwala na ponowne jego wykorzystanie i powoduje obniżenie kosztów eksploatacyjnych.

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

### Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Doktorant na wstępie swojej rozprawy umieścił wprowadzenie uzasadniające celowość podjętej tematyki dotyczącej otrzymania i zastosowania w analityce wybranych pierwiastków śladowych materiału CMK-3. Rozdział pierwszy przeglądu literatury poświęcił mezoporowatym węglom aktywnym jako replikom materiału SBA-15. Omówił klasyfikację materiałów porowatych, uporządkowane mezoporowate węgle aktywne wraz z ich syntezą, chemiczną modyfikację powierzchni, adsorpcję na powierzchni związków organicznych, jonów nieorganicznych, CO<sub>2</sub> i NO, zastosowanie ich w katalizie, magazynowaniu H<sub>2</sub>, elektrochemii oraz farmacji (kontrolowane dostarczanie i uwalnianie leków). W kolejnym rozdziale skupił się na zanieczyszczeniach środowiska związkami arsenu, chromu, uranu i ołowiu. Przybliżył źródła ich występowania, mobilność i biodostępność oraz oddziaływanie na organizmy żywe. Ostatni fragment części literaturowej mgr Rafał Olchowski poświęcił zagadnieniom dotyczącym spektroskopowym metodom oznaczania śladowych ilości wyżej wymienionych pierwiastków w próbkach środowiskowych. Omówił różne możliwe metody separacji i zateżania/wzbogacania pierwiastków śladowych, a następnie przybliżył metody stosowane w celu oznaczeniu poszczególnych pierwiastków omawianych w tej części pracy.

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 448 pracach naukowych.

W drugim rozdziale dysertacji mgr Rafał Olchowski sprecyzował główny cel i przedstawił szczegółowe cele pracy, które sformułował w sposób jasny i wyczerpujący.

Kolejny rozdział zatytułowany „Część doświadczalna”, jak wspomniałem wcześniej, Doktorant podzielił na 3 podrozdziały. W pierwszym z nich przedstawił spis aparatury i sprzętu laboratoryjnego oraz odczynników i materiałów stosowanych w badaniach. W kolejnym przybliżył procedury jakie stosował w celu otrzymania materiałów do dalszych badań i które miały pomóc w osiągnięciu założonych celów. Ostatni podrozdział poświęcił otrzymanym wynikom pomiarów i ich interpretacji. Na początku przedstawił i omówił charakterystykę fizykochemiczną (wykorzystując do tego szeroką gamę dostępnych analiz,

metod i pomiarów) uzyskanych wyjściowych materiałów węglowych oraz materiałów zmodyfikowanych termochemicznie (dicyjanodiamidem, diklofenakiem sodu i tiomocznikiem) oraz utlenionych ozonem a następnie zmodyfikowanych arginina, związkami cyrkonu i żelaza oraz kwasem ortofosforowym(V). W kolejnej części tego podrozdziału przedstawił i omówił wyniki otrzymane pod kątem optymalizacji procesu adsorpcji arsenazo III, jonów Cr(VI), Pb(II) i U(VI) z wodnych roztworów na otrzymanych materiałach węglowych. Scharakteryzował wpływ kinetyki i pH na adsorpcję oraz omówił izotermę adsorpcji. Następnie skupił się na mechanizmie adsorpcji. W celu jego dokładnego wyjaśnienia przeprowadził dopasowanie danych eksperymentalnych kinetyki adsorpcji do modeli teoretycznych, dopasowanie danych eksperymentalnych izoterm adsorpcji do modeli teoretycznych oraz badania mechanizmu adsorpcji z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów (XPS). W kolejnej części skupił się na wpływie jonów konkurencyjnych ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ ), które mogą być obecne w wodach naturalnych na poziomie %, na wielkość adsorpcji arsenazo III, jonów Cr(VI), Pb(II) i U(VI) na wybranych materiałach węglowych. Następnie omówił wyniki otrzymane na podstawie badań desorpcji arsenazo III, Cr, Pb i U uprzednio zaadsorbowanych na badanych materiałach węglowych. Kolejne podrozdziały poświęcił usuwaniu arsenazo III z modelowych ścieków laboratoryjnych i usuwaniu chromu z modelowych ścieków galwanicznych. W ostatnim fragmencie części poświęconej otrzymanym wynikom i ich omówieniu Doktorant skupił się na opracowaniu procedur oznaczania wybranych pierwiastków śladowych w próbkach wód.

Podsumowując ten rozdział rozprawy doktorskiej należy powiedzieć, że został on dobrze zaplanowany i przedstawiony w sposób czytelny oraz zrozumiały dla czytelnika, a przedstawione podrozdziały stanowią zamkniętą i wzajemnie uzupełniającą się całość. Przedstawiony przez mgr. Rafała Olchowskiego materiał doświadczalny i dyskusja uzyskanych wyników wnosi znaczący element nowości naukowej w obecny stan wiedzy, a przeprowadzone badania, których ilość jest imponująca, 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.

Na zakończenie rozprawy Doktorant zamieścił podsumowanie i najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej mgr. Rafała Olchowskiego zaliczam przede wszystkim:

1. Zoptymalizowanie procesu adsorpcji arsenazu III oraz jonów Cr(VI), Pb(II) i U(VI) z roztworów wodnych na powierzchni otrzymanych mezoporowatych materiałów węglowych w warunkach statycznych.
2. Opracowanie nowych metod usuwania arsenazu III i jonów Cr(VI) ze ścieków laboratoriów diagnostycznych lub ze ścieków galwanicznych z wykorzystaniem materiałów węglowych zmodyfikowanych dicyjanodiamidem lub ozonem i chlorkiem cyrkonu oraz azotanem(V) żelaza(III).
3. Zaproponowanie nowych procedur analitycznych oznaczania śladowych ilości jonów Pb(II) i U(VI) z wód opadowych po separacji/wzbogaceniu na materiałach węglowych zmodyfikowanych ozonem i arginina lub kwasem ortofosforowym(V) z wykorzystaniem technik dozowania zawiesiny HR-CS GF AAS (Pb) lub spektrofotometrii UV-VIS (U). Dokonanie walidacji zaproponowanych procedur analitycznych wyznaczając granicę wykrywalności i oznaczalności oraz szacując niepewność pomiarową.

### 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, która jest pracą bardzo obszerną, 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. Czym kierował się Doktorant wybierając do badań uporządkowany mezoporowaty węgiel typu CMK-3?
2. Jak Doktorant wytłumaczy spadek stopnia uporządkowania mezoporów i/lub zaburzenia morfologii dla materiałów węglowych CMK-3 po modyfikacji?

### Uwagi końcowe

Uważam, że rozprawa doktorska Pana mgr. Rafała Olchowskiego jest dziełem o istotnych walorach zarówno poznawczych jak i aplikacyjnych. Po zapoznaniu się z treścią rozprawy twierdzę, 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 analitycznej ze szczególnym uwzględnieniem wykorzystania uporządkowanych mezoporowatych węgli. 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. Rafała Olchowskiego 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) 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 19 stycznia 2018 r. (Dz. U. z dnia 30 stycznia 2018 r.), a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę zatem do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pana mgr. Rafała Olchowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych w dyscyplinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dziedzinie nauki chemiczne.*



Ponadto biorąc pod uwagę istotę pracy doktorskiej, przede wszystkim jej wysoką jakość merytoryczną zawierającą oryginalne i nowatorskie osiągnięcia naukowe oraz dorobek publikacyjny mgr. Rafała Olchowskiego, wnioskuję do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o wyróżnienie przedstawionej do recenzji dysertacji.

Prof. dr hab. Robert Pietrzak

