

## Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Alicji Bosackiej nt. „Badania procesów adsorpcyjnych i przemian fazowych zachodzących w porach materiałów zróżnicowanych strukturalnie i chemicznie”

Materiały porowate znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach, szczególnie w technologii, ochronie środowiska, a także w nauce, w życiu codziennym. Z tego względu w wielu ośrodkach naukowych prowadzone są badania nad otrzymywaniem nowych typów takich materiałów o właściwościach dopasowanych do konkretnych zastosowań. Materiały o rozwiniętej strukturze porowatej są zazwyczaj badane pod kątem wpływu ich właściwości na procesy adsorpcyjne. Względnie nowy kierunek badań dotyczy przemian fazowych (w tym procesów topnienia/krzepnięcia) zachodzących w porach tych materiałów.

Przeciwdziałanie zanieczyszczeniu wód powierzchniowych przez ścieki przemysłowe i komunalne stanowi stale pogłębiający się problem. Istotną grupę zanieczyszczeń stanowią substancje organiczne (pochodne benzenu, barwniki syntetyczne, pestycydy, farmaceutyki) niebezpieczne dla środowiska oraz zdrowia ludzi i zwierząt. Jednym z najczęściej stosowanych sposobów oczyszczania wód i ścieków z substancji szkodliwych jest adsorpcja z uwagi na względną prostotę tego procesu i szerokie możliwości wyboru komercyjnych adsorbentów. Mimo dostępności różnych adsorbentów (węgli aktywnych, zeolitów, materiałów krzemionkowych) stale poszukiwane i projektowane są nowe materiały porowate do specyficznych zastosowań (efektywne, selektywne, a przy tym odporne na działanie różnych czynników). Prowadzone badania dotyczą w szczególności procesów adsorpcyjnych, ostatnio także przemian fazowych zachodzących w ograniczonych przestrzeniach porów. Ze względu na dbałość o środowisko szczególną uwagę zwraca się na możliwość wykorzystania do wytwarzania adsorbentów surowców naturalnych lub odpadów przemysłowych.

W recenzowanej pracy zostały wzięte pod uwagę wspomniane wyżej aspekty. Rozprawę doktorską stanowi zbiór pięciu oryginalnych prac badawczych (D1-D5). Są to artykuły w wysoko punktowanych czasopismach (najwyższa wartość IF to 5,876). Autorka rozprawy w trzech z tych artykułów jest pierwszą spośród współautorów, a w pozostałych na drugiej pozycji. Łączna liczba punktów MEiN wynosi 510. Wspomniane artykuły (D1-D5) stanowią spójny tematycznie cykl składający się na rozprawę doktorską przedstawioną w postaci autoreferatu. Po przedstawionych danych bibliograficznych artykułów (D1-D5)

następuje główna część rozprawy - rozdział 4. *Treść rozprawy doktorskiej* (35 str. i 59 cytowanych pozycji literaturowych) poprzedzony obszernymi streszczeniami w języku polskim i angielskim.

Rozdział 4 rozpoczyna podrozdział 4.1. *Wprowadzenie*, a dalej następuje 4.2. *Cel rozprawy doktorskiej*. Głównym celem rozprawy opartej na wspomnianych pięciu artykułach jak pisze Autorka było kolejno: zaprojektowanie, otrzymanie oraz kompleksowa analiza pięciu grup materiałów pod kątem określenia ich charakterystyk strukturalnych, tekstualnych, morfologicznych i powierzchniowych, a następnie przebadanie wpływu ich właściwości na procesy adsorpcyjne i przemiany fazowe zachodzące w ograniczonych przestrzeniach porów. Na podstawie tak sformułowanego celu zostały skonkretyzowane główne założenia badawcze, a następnie główne zadania do wykonania w ramach realizacji rozprawy doktorskiej. W dalszym podrozdziale 4.3. *Charakterystyka adsorbentów* przedstawione zostały zaprojektowane i wytworzone adsorbenty (pięć serii M1-M5). Każda z serii została otrzymana z innych materiałów wyjściowych: M1 – materiały polimerowe (organiczny i nieorganiczny), 1,4-diwinylbenzen i trietoksywinylosilan; M2 - komercyjny węgiel aktywny GAC1240W; M3 – tanina i bentonit; M4 – indulina i pył żelazowy; M5 – mezoporowaty węgiel aktywny otrzymany na bazie wytworzonego templaty krzemionkowego SBA-15. Każda z serii obejmowała kilka adsorbentów o zróżnicowanych właściwościach wynikających z warunków ich wytwarzania (M1, M3 i M4) czy modyfikacji (M2 i M5). Dla szczegółowego scharakteryzowania właściwości wszystkich otrzymanych materiałów porowatych z serii M1-M5 zostało zastosowanych wiele nowoczesnych dobrze wybranych metod badawczych (podrozdział 4.4): niskotemperaturowa adsorpcja azotu, mikroskopia elektronowa, dyfrakcja rentgenowska, niskokątowe rozpraszanie promieni rentgenowskich, spektroskopia FTIR/ATR, spektroskopia Ramana, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów, analiza termiczna sprzężona ze spektroskopią mas, skaningowa kalorymetria różnicowa, spektroskopia dielektryczna. Były one wykorzystywane do wyznaczania parametrów strukturalnych, właściwości teksturalnych, morfologicznych, kwasowo-zasadowych, charakteru chemicznego, składu chemicznego powierzchni adsorbentów. Badane były następnie równowagi i kinetyki adsorpcji substancji organicznych, ich charakterystyki fizykochemiczne, a także procesy topnienia/krzepnięcia wody w porach mezoporowatych węgla.

Dalej następuje najobszerniejszy (17 str.) podrozdział 4.5. *Omówienie wyników*. W kolejnych punktach omówiona jest charakterystyka fizykochemiczna i adsorpcyjna materiałów M1-M4,

a w przypadku materiału M5 charakterystyka fizykochemiczna oraz badania przemian fazowych wody.

Dla materiałów serii M1 – kopolimerów diwinylobenzenu i trietoksywinylosilanu o różnych stosunkach molowych monomerów stwierdzone zostało rosnące rozwinięcie struktury porowatej ( $S_{\text{BET}}$ ,  $V_t$ ) wraz z malejącym udziałem diwinylobenzenu w kopolimerze. Badania kinetyki adsorpcji fenolu, 4-nitrofenolu i nitrobenzenu wykazały wpływ hydrofobowości.

Materiały serii M2 to porowate materiały węglowe ze zróżnicowaną zawartością tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych osiągniętą przez działanie 65% kwasem azotowym (V) na granulowany węgiel aktywny GAC1240W (Norit) i następnie jego wygrzewanie w temperaturach 180, 280, 380, 480, 640, 800°C w atmosferze beztlenowej. Utlenienie  $\text{HNO}_3$  powoduje duży spadek  $S_{\text{BET}}$  oraz  $V_t$  i  $V_{\text{mi}}$ , a wygrzewanie w coraz wyższych temperaturach stopniowy wzrost wartości tych parametrów struktury porowatej. Odwrotny trend obserwuje się dla ilościowych wyników badań XPS (systematyczny spadek koncentracji tlenu O 1s na powierzchni węglowej wraz rosnącą temperaturą wygrzewania). Dla poszczególnych rodzajów grup wygląda to różnie. Dla adsorpcji fenolu, 4-nitrofenolu, nitrobenzenu obserwuje się wzrost ilości zaadsorbowanej wraz z rosnącą temperaturą wygrzewania.

Kolejna seria - M3 to materiały na bazie taniny i bentonitu o zmienianej w szerokich granicach proporcji obu wyjściowych komponentów. Produkt finalny otrzymywany był metodą dwuetapową: po procesie mechanochemicznym stosowana była piroliza w temp. 800°C w Ar. Wytworzone materiały charakteryzowały się powierzchnią właściwą tym większą im większy był udział taniny. W tym samym kierunku zmieniała się objętość całkowita porów oraz udział mikroporów. Wartości wszystkich tych parametrów były znacznie wyższe niż w przypadku bentonitu. W badaniach adsorpcji błękitu metylenowego i fenolu analizowane były udziały mikro- i mezoporów szczególnie w przypadku tego pierwszego adsorbentu.

W serii materiałów M4 do ich wytworzenia (w procesie mechanochemicznym) wykorzystano ligninę (indulinę) oraz pochodzący z zakładów metalurgicznych pył żelazny. Stosowane były różne proporcje wyjściowych składników. Drugim etapem wytwarzania końcowych produktów była piroliza prowadzona w temp. 800°C w atmosferze beztlenowej. Zwiększaniu zawartości ligniny towarzyszył wzrost powierzchni właściwej oraz udziału mikroporów w ogólnej porowatości otrzymanych materiałów, natomiast adsorbowana ilość

błękitu metylenowego malała. Spadek udziału mezoporów utrudniał penetrację dużych cząsteczek barwnika do wewnętrznej przestrzeni adsorbentu. Brak dodatku pyłu żelaza (karbonizowana sama indulina) skutkowało natomiast znikomym rozwinięciem struktury porowatej ( $S_{\text{BET}} = 7 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_{\text{mi}} = 0$ ) i 10-20 krotnie mniejszą adsorpcją ( $a_m$ ) błękitu metylenowego.

Ostatnia seria materiałów porowatych M5 została wytworzona w inny sposób. Punktem wyjścia było zsyntezowanie materiału krzemionkowego SBA-15 jako templat, a następnie z użyciem glukozy jako prekursora węgla wytworzenie mezoporowatego materiału węglowego. Otrzymany produkt był następnie poddany utlenianiu 65%  $\text{HNO}_3$  i dalej wygrzewany w temperaturach 150, 400, 600 i 800°C w strumieniu azotu. Wszystkie kolejne etapy modyfikacji powodowały istotne zmiany w strukturze porowatej materiału węglowego: utlenienie - drastyczny spadek powierzchni właściwej i objętości mezoporów, a wygrzewanie w coraz wyższych temperaturach systematyczny wzrost powierzchni  $S_{\text{BET}}$  i objętości mezoporów.

W przypadku chemii powierzchni zmiany następowały w odwrotnym kierunku; utlenienie powodowało wzrost zawartości tlenowych powierzchniowych grup funkcyjnych, a wygrzewanie ich destrukcję (termiczny rozkład). Wspomniane różnice znacząco wpływały na przesunięcia temperatur topnienia wody w porach mezoporowatych materiałów co było związane ze zróżnicowaniem oddziaływań adsorbat-adsorbent i adsorbat-adsorbat. Zidentyfikowane zostały także możliwe struktury lodu (heksagonalna, kubiczna i nieuporządkowana). Poznanie procesów topnienia/krzepnięcia w porach ma także istotne znaczenie praktyczne.

Po głównym rozdziale 4. *Treść rozprawy doktorskiej* następuje 5. *Podsumowanie*, w którym kolejno omówione są rezultaty badań dla pięciu serii materiałów porowatych i przedstawione ogólne wnioski.

Ogólnie można stwierdzić, że został zrealizowany bardzo obszerny program badawczy. Pięć serii materiałów porowatych zaprojektowanych i wytworzonych z różnych materiałów wyjściowych, różnymi metodami, poddanych różnym modyfikacjom z zastosowaniem różnych warunków dało łącznie 27 produktów finalnych. Właściwości każdego z nich zostały szczegółowo scharakteryzowane z użyciem wielu różnych metod badawczych. Różnice we właściwościach teksturalnych badane były z użyciem niskotemperaturowej adsorpcji azotu (próbki serii M1-M5), analizy SAXS (M1, M2, M5)

oraz mikroskopii elektronowej (M1-M3, M5). Struktura krystaliczna była charakteryzowana (M3, M4) na podstawie danych XRD i spektroskopii Ramana. Do scharakteryzowania chemicznej budowy powierzchni wykorzystane zostały techniki termiczne TG/DTG (M1-M4), także z MS (M1, M2), DSC (M1, M2, M5), widma FTIR (M1, M3), technika XPS (M2, M5). Zastosowane było także miareczkowanie potencjometryczne (M2, M4, M5).

Ogólnie można stwierdzić, że wszystkie użyte metody badawcze były dobrze dobrane do poszczególnych otrzymanych materiałów porowatych.

Określone zostały właściwości sorpcyjne wytworzonych i scharakteryzowanych preparatów względem różnych adsorbatów organicznych: nitrobenzenu, 4-nitrofenolu, fenolu – materiały M1 i M2, fenolu i błękitu metylenowego - materiały M3, błękitu metylenowego – materiały M4. Dla materiałów serii M5 analizowane były natomiast procesy topnienia/krzepnięcia wody skondensowanej w porach z wykorzystaniem pomiarów DSC/DS.

Lektura rozprawy nasuwa kilka uwag.

Dlaczego w przypadku materiałów serii M1 wartość średniej hydraulicznej średnicy porów dla adsorbentu DVB:TEVS = 1:1 jest wyraźnie wyższa niż dla materiałów 1:2 i 2:1 mimo, że wszystkie inne parametry struktury porowatej wykazują wartości systematycznie rosnące wraz ze wzrostem udziału TEVS w kopolimerze.

W wykazie używanych symboli (tab. 10, str. 55) napisane jest  $D_h$  - hydrauliczny promień porów, a w artykule D1 w tab. 2 „average hydraulic pore diameter” i tak samo w artykule D2 w tab. 1.

W punkcie 4.5.2. *Charakterystyka fizykochemiczna i adsorpcyjna materiałów M2* - w szeregu próbek węglowych wygrzewanych w rosnących temperaturach (tab. 6) towarzyszący temu systematyczny wzrost powierzchni właściwych ulega zaburzeniu – dla kolejnych próbek AC-OX-480 i AC-OX-600 (tu błąd, bo w artykule D2 jest to AC-OX-640)  $S_{BET}$  to odpowiednio 715 i 714  $m^2/g$ , a wartości  $V_{mi}$  są jednakowe - 0,1  $cm^3/g$ .

W punkcie 4.5.3. *Charakterystyka fizykochemiczna i adsorpcyjna materiałów M3* można było w tab. 7 dostawić dwie kolumny:  $pH_{PZC}$  (jak w tab. 3 w artykule D3) i  $a_m$  (jak w tab. 4 w artykule D3). Ułatwiłoby to dyskusję na temat adsorpcji błękitu metylenowego.

W punkcie 4.5.4. *Charakterystyka fizykochemiczna i adsorpcyjna materiałów M4* - w kolejnych preparowanych materiałach zawartość ligniny systematycznie rosła od 71 do 91%. Towarzystwo temu zwiększanie  $S_{BET}$  (od 290 do 330  $m^2/g$ ) i  $V_{mi}$  (od 118 do 131  $cm^3/g$ ). Wyjątkiem są dwa materiały STInd-2 i STInd-3 o zawartości ligniny odpowiednio 76 i 81%, dla których wartości  $S_{BET}$  zmieniają kolejność (odpowiednio 315 i 313  $m^2/g$ ). W przypadku



$V_{mi}$  to się nie dzieje (tabela 8 w p. 4.5.4 i tab. 2 w artykule D4).

Dla serii materiałów M5 warto było w tabeli 9 (str. 46) dodać kolumnę z objętościami mezoporów. Dałoby to możliwość prześledzenia zmian  $V_{mi}$  i  $V_{me}$  towarzyszących wygrzewaniu utlenionego węgla mezoporowatego MC-OX w rosnących temperaturach. W tekście pracy występuje też pewna liczba usterek literowych. Np. na str. 20 i 21 błędnie podano Tabela 2 zamiast Tabela1.

Powyższe uwagi nie wpływają na całkowicie pozytywną ocenę całości rozprawy.

**Podsumowując**, uważam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia całkowicie wszelkie ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Autorka jasno określiła zagadnienia naukowe, które stanowiły cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja znacznie poszerzają dotychczasowy stan wiedzy na temat preparatyki, badania właściwości i zastosowania modyfikowanych adsorbentów do usuwania szkodliwych substancji organicznych z wody. Zwracam się więc do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr Alicji Bosackiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



*Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski*

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Alicji Bosackiej nt. „Badania procesów adsorpcyjnych i przemian fazowych zachodzących w porach materiałów zróżnicowanych strukturalnie i chemicznie”

Uważam, że ze względu na podjętą tematykę, pomyślnie zrealizowany bardzo obszerny, wielowątkowy program badawczy oraz jakość i perspektywiczną przydatność uzyskanych wyników praca zasługuje na wyróżnienie. Ważnymi cechami rozprawy są zawarte w niej istotne elementy nowości naukowej, jak i potencjalne aspekty aplikacyjne.

Na podkreślenie zasługuje dorobek publikacyjny Autorki - 6 artykułów (w tym 5 w wysoko punktowanych czasopismach D1-D5). Należy także wspomnieć o 5 rozdziałach w monografiach (w jednym przypadku w wydawnictwie zagranicznym). Na 5 konferencjach międzynarodowych przedstawiła komunikaty, a na 8 postery. Na 7 konferencjach krajowych przedstawiła komunikaty, a na 10 postery. W wielu przypadkach mgr Alicja Bosacka była pierwszą ze współautorów. Do tego należy dodać 2-krotny udział w szkołach letnich oraz dwa ok. miesięczne staże naukowe (Vigo, Hiszpania i Kijów, Ukraina). Do innych efektów pracy naukowej można zaliczyć projekty naukowe, stypendium, członkostwo w kołach naukowych i stowarzyszeniach oraz odbyte szkolenia i kursy. Ogólnie można stwierdzić, że powyższy dorobek w większości związany tematycznie z rozprawą doktorską jest duży i wartościowy pod względem merytorycznym.



*prof. dr hab. inż. Andrzej Świętkowski*