

Poznań, 09.03.2023 r.

**RECENZJA****pracy doktorskiej Pani mgr Alicji BOSACKIEJ****pt.: „Badania procesów adsorpcyjnych i przemian fazowych zachodzących w porach materiałów zróżnicowanych strukturalnie i chemicznie”****Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej**

Rozprawa doktorska mgr Alicji Bosackiej 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 Małgorzata Zienkiewicz-Strzałka. Recenzowana rozprawa ma formę spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych z listy Filadelfijskiego Instytutu Informacji Naukowej. Oparta jest na pięciu oryginalnych pracach (D1-D5), które ukazały się w: *Molecules* (D1), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (D2); *Water* (D3 i D4) i *Microporous and Mesoporous Materials* (D5). Sumaryczny współczynnik wpływu (*Impact Factor*) tych publikacji wynosi 23,381 co daje średni IF przypadający na jedną pracę 4,676. Przedstawiona do oceny dysertacja stanowi zwarte liczące 209 stron opracowanie, podzielone na kilka części i skonstruowane w taki sposób, aby spełnić wymagane przepisy. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Na początku opracowania Doktorantka umieściła spis artykułów wchodzących w skład autoreferatu, streszczenie w języku polskim oraz angielskim, wprowadzenie, autoreferat, podsumowanie, życiorys naukowy, publikacje naukowe wchodzące w skład rozprawy doktorskiej wraz z materiałami dodatkowymi, oświadczenia współautorów dotyczące ich udziału w poszczególnych artykułach oraz spis literatury cytowanej w rozprawie. Podsumowując można stwierdzić, że dokumentacja jest kompletna i nie budzi zastrzeżeń pod względem formalnym.

Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej są wieloautorskie (od 5 do 7 autorów). W trzech z nich mgr Alicja Bosacka jest pierwszym autorem, a we wszystkich wymieniana jest jako autor korespondencyjny. Świadczy to, co również potwierdzają załączone oświadczenia, że Doktorantka miała istotny wpływ w ich przygotowaniu i opracowaniu. Należy w tym miejscu nadmienić, że każda z tych prac przeszła już zarówno formalną, jak i merytoryczną ocenę przez niezależnych, międzynarodowych ekspertów powołanych przez edytorów tychże czasopism.

### **Dorobek naukowy doktorantki**

Jak wynika z przedłożonej dokumentacji Doktorantka jest współautorką 6 prac znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports*, 5 monografii, 5 komunikatów i 8 posterów na międzynarodowych konferencjach naukowych oraz 7 komunikatów i 10 posterów na konferencjach krajowych. Brała udział w 1 projekcie naukowym i 3 zgłoszeniach Know how. Ponadto, odbyła 2 krótkoterminowe staże naukowe, jeden na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Vigo w Hiszpanii (miesiąc), a drugi w Instytucie Chemii Powierzchni Narodowej Akademii Nauk w Kijewie w Ukrainie (5-miesiące). Mgr Alicja Bosacka brała udział także w dwóch szkołach letnich oraz ukończyła cztery kursy i szkolenia. Na studiach I stopnia, otrzymała stypendium motywacyjne z projektu „Od studenta do eksperta – ochrona środowiska w praktyce”.

### **Celowość podjęcia tematu badawczego**

Recenzowana rozprawa dotyczy badań mających na celu otrzymanie materiałów porowatych, ich charakterystykę oraz potencjalne zastosowanie w procesach adsorpcyjnych. Tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar chemii fizycznej ze szczególnym uwzględnieniem szczegółowych pomiarów fizykochemicznych, kinetyki adsorpcji, desorpcji oraz przemian fazowych zachodzących w ograniczonych przestrzeniach porów i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Promotora.

Rozwój przemysłu związany z postępem cywilizacyjnym powoduje ciągły wzrost ilość zanieczyszczeń uwalnianych do środowiska. W ciągu ostatnich dziesięcioleci obserwuje się

pogarszającą jakość wody pitnej, którą powodują między innymi: szybkie uprzemysłowienie, stale rosnąca liczba populacji, urbanizacja i nierozważne wykorzystywanie zasobów naturalnych. W celu zahamowania tych problemów, konieczne jest podjęcie odpowiednich działań, które mają chronić środowisko. Normy dopuszczalnych emisji zanieczyszczeń ciągle ulegają zaostrzeniu. Substancje organiczne, składniki pokarmowe, produkty farmaceutyczne i środki higieny osobistej, substancje poli- i perfluoroalkilowe, biocydy, metale ciężkie, barwniki, radionuklidy, tworzywa sztuczne, nanocząsteczki oraz patogeny to tylko część zanieczyszczeń, które stanowią główny problem. Dlatego, coraz cenniejsze stają się badania nad poszukiwaniem skutecznych adsorbentów, które będą wykazywać wysoką adsorpcję zarówno wobec ciekłych jak i gazowych zanieczyszczeń. Wśród dostępnych na rynku adsorbentów możemy wyróżnić między innymi: sita molekularne, zeolity, mezoporowate materiały krzemionkowe, żele krzemionkowe oraz węgle aktywne. Duże możliwości aplikacyjne i szerokie wykorzystanie materiałów porowatych w wielu dziedzinach nauki, technologii i przemysłu, powoduje ciągle zainteresowanie i wzrost badań nad otrzymywaniem tego typów materiałów o właściwościach dopasowanych do konkretnych zastosowań. Wciąż poszukuje się nowych materiałów o unikatowych właściwościach, które będą wyróżniały je zarówno efektywnością i selektywnością jak i właściwościami fizykochemicznymi, od już znanych i stosowanych adsorbentów. Powyższe fakty potwierdzają zasadność podjętego tematu i przedstawionego w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji mgr Alicji Bosackiej.

### Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Doktorantka na wstępie swojej rozprawy umieściła spis artykułów wchodzących w skład autoreferatu oraz streszczenie w języku polskim i angielskim. Następny rozdział wraz z załączonymi oryginalnymi artykułami naukowymi stanowią zasadniczą treść rozprawy doktorskiej. Autorka rozdział zatytułowany „Treść rozprawy doktorskiej” rozpoczęła od wprowadzenia uzasadniającego celowość podjętej tematyki dotyczącej materiałów porowatych. Następnie przedstawiła cel rozprawy i główne zadania wykonane w ramach realizacji rozprawy. Kolejny podrozdział poświęciła adsorbentom badanym w pracy, którymi były: kopolimery otrzymane na bazie diwinylobenzenu oraz trietoksywinyლისilanu

(organiczno-nieorganiczne materiały polimerowe), węgle aktywne modyfikowane kwasem azotowym(V) i wygrzewane w temperaturach 180-800°C (funkcjonalizowane grupami tlenowymi węgle mikroporowate), materiały węglowe otrzymane na bazie taniny i bentonitu oraz materiały węglowe na bazie induliny oraz pyłu żelazowego (organiczno-nieorganiczne materiały węglowe) i węgle mezoporowate modyfikowane kwasem azotowym(V) i wygrzewane w temperaturach 150-800°C (funkcjonalizowane grupami tlenowymi węgle mezoporowate). Następnie przybliżyła stosowane podczas metody badawcze (niskotemperaturową adsorpcję-desorpcję azotu, niskokątowe rozpraszanie promieni rentgenowskich (SAXS), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), miareczkowanie potencjometryczne, mikroskopię w podczerwieni (FT-IR/ATR), rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS), dyfrakcję rentgenowską (XRD), analizę termiczną sprzężoną ze spektrometrią mas, spektrofotometrię UV-Vis, spektroskopię dielektryczną (DS)). W części tej zamieszczona została także charakterystyka fizykochemiczna adsorbatów stosowanych w badaniach którymi były: fenol, 4-nitrofenol, nitrobenzen oraz błękit metylenowy.

W rozdziale omówienie wyników Doktorantka skupił się na najważniejszych aspektach przedstawionych w pracach oraz istotnych wnioskach uzyskanych na podstawie przeprowadzonych badań. Pierwsza praca opublikowana w *Molecules* w roku 2021 pt. „Physicochemical and adsorption characteristic of divinylbenzene-co-triethoxyvinylsilane microspheres as materials for the removal of organic compounds” przedstawia wyniki badań dotyczące charakterystyki fizykochemicznej i adsorpcyjnej organiczno-nieorganicznych materiałów polimerowych (kopolimery otrzymane na bazie diwinylobenzenu oraz trietoksywinyლისilanu). Druga zatytułowana „Physicochemical, structural and adsorption properties of chemically and thermally modified activated carbons” została opublikowana w roku 2022 w *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. W niej Doktorantka przedstawiła wynik badań fizykochemicznych i adsorpcyjnych funkcjonalizowanych grupami tlenowymi węgla mikroporowatych (komercyjny węgiel aktywne GAC1240W Norit, modyfikowany kwasem azotowym(V) i wygrzewany w temperaturach 180-800°C). Trzecia praca opublikowana w czasopiśmie *Water* w roku 2022

pt. „Development, synthesis and characterization of tannin/bentonite-derived biochar for water and wastewater treatment from methylene blue” przedstawia wyniki badań fizykochemicznych i adsorpcyjnych organiczno-nieorganicznych materiałów węglowych otrzymanych na bazie taniny i bentonitu. Czwarta zatytułowana „Physicochemical and sorption characteristics of carbon biochars based on lignin and industrial waste magnetic iron dust” została opublikowana w roku 2022 również w czasopiśmie *Water*. W tej pracy Doktorantka skupiła się na organiczno-nieorganicznych indulinowo-żelazowych materiałach węglowych. Ostatnia piąta praca pt. „The influence of chemical and thermal modifications of ordered mesoporous carbon on the melting processes of water confined in pore” została opublikowana w czasopiśmie *Microporous and Mesoporous Materials* w roku 2023. W pracy tej mgr Alicja Bosacka przedstawiła i opisała wyniki badań wpływu chemicznych oraz termicznych modyfikacji węgle mezoporowate na procesy topnienia/krzepnięcia wody skondensowanej w porach.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej mgr Alicji Bosackiej zaliczam przede wszystkim:

1. Wykazanie, że dodatek trietoksywinylosilanu (TEVS) do 1,4-dywinylbenzenu (DVB) wpływa na rozwinięcie struktury otrzymanych polimerowych materiałów organiczno-nieorganicznych.
2. Wykazanie, że zwiększenie ilości bentonitu lub magnetycznego pyłu żelazowego wpływa na zwiększenie udziału mezoporów w strukturze porowatej materiałów węglowych otrzymanych na bazie taniny i bentonitu oraz na bazie induliny i pyłu żelazowego, co wspomaga dyfuzję dużych cząstek barwnika.
3. Poszerzenie wiedzy na temat procesów topnienia/krzepnięcia wody w porach, co jest niezwykle istotne z punktu aplikacyjnego materiałów porowatych.

#### 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. Ponadto, należy przypomnieć, iż wszystkie publikacje stanowiące podstawę przedstawionej do recenzji dysertacji zostały już poddane wnikliwym recenzjom merytorycznym i opublikowane w prestiżowych czasopismach dotyczących przedstawionego tematu. Pomimo tego pozwalam sobie na sformułowanie dwóch pytań, które nasunęły mi się podczas czytania pracy i które wynikają bardziej z mojej ciekawości niż ich braku w pracy, po pierwsze:

- jakie jeszcze optymalizacje procedury otrzymywania polimerowych materiałów organiczno-nieorganicznych, można by przeprowadzić w celu zwiększenia ich efektywności w procesach adsorpcji.

i po drugie:

- czy rozważane były możliwości modyfikacji adsorbentów węglowych (węgli aktywnych i uporządkowanych węgli mezoporowatych) innymi heteroatomami niż tlen w celu poprawy ich zdolności sorpcyjnych.

### Uwagi końcowe

Uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr Alicji Bosackiej 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 nad otrzymywaniem, charakterystyką i zastosowaniem materiałów porowatych w różnych gałęziach szeroko pojętego przemysłu. Cel pracy został osiągnięty i praca posiada elementy nowości.

**Wniosek końcowy**

*Uznając walory merytoryczne ocenianej rozprawy, jako spełniające formalne i zwyczajowe wymagania stawiane dysertacjom doktorskim stwierdzam, że w moim przekonaniu rozprawa doktorska mgr Alicji Bosackiej spełnia warunki ujęte w art. 13 pkt.1 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789), jak również stosowne zapisy ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. ( Dz. U. z 2018r. poz. 1668). Wnioskuje zatem do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr Alicji Bosackiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych w dyscyplinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dziedzinie nauki chemiczne*



Prof. dr hab. Robert Pietrzak