

Dr hab. Jadwiga Skubiszewska-Zięba
ul. Bursztynowa 12/83
20-576 Lublin

Lublin, 14.03.2023

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Zięzio

zatytułowanej

„Otrzymywanie efektywnych adsorbentów węglowych z organicznych materiałów odpadowych – charakterystyka i analiza możliwości ich wykorzystania”

Rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Zięzio została zrealizowana w Instytucie Nauk Chemicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem dr hab. Barbary Charmas, prof. UMCS.

Tematyka rozprawy jest bardzo aktualna, mieści się w obszarze badań związanych z zagadnieniami ochrony środowiska naturalnego przed różnego rodzaju niebezpiecznymi odpadami oraz zanieczyszczeniami. Autorka podejmuje próby wykorzystania materiałów odpadowych powstających w przemyśle drzewnym (szyszki sosny), rolniczym (otręby pszenne) oraz w gospodarstwie domowym (fusy kawy) do otrzymywania wartościowych adsorbentów węglowych w perspektywie ich zastosowania w procesach oczyszczania wód z różnego rodzaju zanieczyszczeń, przy wykorzystaniu procesów adsorpcyjnych i fotokatalitycznych. W kręgu Jej zainteresowań znalazły się też niekonwencjonalne metody preparatyki adsorbentów i katalizatorów pozwalające na wprowadzenie energii bezpośrednio do strefy reakcji w postaci fali elektromagnetycznej (mikrofale). Doktorantka wykorzystuje energię mikrofal jako alternatywne źródło energii w procesach hydrotermalnych dla poprawy właściwości strukturalnych i powierzchniowych otrzymanych biowęgli.

Jak wiadomo, szybki rozwój cywilizacji jaki nastąpił w ostatnich latach, zwłaszcza w XX wieku, obok wielkich korzyści z tego wynikających spowodował jednocześnie powstanie wiele trudnych problemów o rozmiarach globalnych. Kluczowymi okazały się problemy oszczędności energii, co przekłada się bezpośrednio na aspekty ochrony środowiska. W tym kontekście bardzo szybko pojawiło się nowe podejście do zagadnień ochrony środowiska, tzw. „**zielona chemia**”, której zasady stanowią wytyczne do zmniejszenia zużycia

surowców, energii, ograniczenia powstających odpadów i ogólnie rzecz biorąc zmniejszenia kosztów produkcji. Chodzi o to, aby wyeliminować procesy generujące szkodliwe dla środowiska substancje organiczne, a także wpływać na oszczędność odczynników i energii. Biorąc powyższe pod uwagę można zatem pracę Pani Magdaleny Ziężo umieścić w obszarze zagadnień związanych z „zieloną chemią”.

Pani mgr Magdalena Ziężo posiada dość bogaty dorobek naukowy, jest współautorką 7 publikacji z listy MEN, z których 5 posiadają IF oraz 8 rozdziałów w monografiach polskojęzycznych. Sumaryczna liczba punktów MEN = 635, a sumaryczny IF = 19,807. Doktorantka jest też współautorką 15 wystąpień ustnych na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz 37 prezentacji posterowych. Świadczy to o dużym zaangażowaniu Doktorantki w pracę naukową oraz rozpowszechniania wyników swoich badań.

Przedłożona do oceny praca jest dość obszerna, liczy 168 stron, włączając w to strony zawierające wszystkie dodatkowe dane dotyczące wykazu stosowanych skrótów i symboli, spisu rysunków, tabel, literatury oraz dorobku naukowego. Praca oparta jest na wynikach już opublikowanych w 7 publikacjach, z których 2 są o zasięgu światowym, tj. Applied Nanoscience oraz Colloids and Surfaces A.

Układ pracy jest w zasadzie klasyczny. Na wstępie znajduje się *„Wykaz skrótów i symboli stosowanych w dysertacji”* (3 strony), po czym *„Oznaczenia otrzymanych materiałów”* (1 strona). Dane te okazują się bardzo pomocne podczas czytania tego opracowania.

Część literaturowa obejmuje 27 stron i opiera się na 196 odnośnikach literaturowych. We *„Wprowadzeniu”* (3 strony) Autorka w skrócie uzasadnia celowość podjęcia przez siebie badań przybliżając aktualne problemy związane z wciąż rosnącym zanieczyszczeniem środowiska naturalnego będące efektem rozwoju cywilizacyjnego oraz konsumpcyjnym stylem życia współczesnych społeczeństw. Doktorantka skupia się przede wszystkim na problemach dotyczących różnego rodzaju materiałów odpadowych, a także zanieczyszczeń wód substancjami o różnej naturze, w tym toksycznych, a w związku z tym wykorzystaniem metod adsorpcyjnych oraz katalitycznych w procesach ich oczyszczania. W tej części dysertacji Autorka w krótkim zarysie przedstawia dotychczasowe próby utylizacji i recyklingu materiałów odpadowych, w tym użycia ich jako surowców wtórnych w przemyśle energetycznym, jako odnawialne źródło energii. Z uwagi na tematykę podejmowanych przez

siebie badań Doktorantka w skrócie opisuje możliwości wykorzystania takich odpadów w preparatyce materiałów węglowych.

Kolejny podrozdział **Części literaturowej** Autorka poświęca „*Globalnym problemom odpadów*” (7 stron) z podziałem ich na typy, tj. odpady rolnicze, z gospodarki leśnej, przemysłowe oraz komunalne, odpowiednio je charakteryzując, zwracając jednocześnie uwagę na kierunki ich zrównoważonego gospodarowania. Więcej miejsca Doktorantka poświęca biomasie roślinnej, która jako surowiec tani oraz bogaty w węgiel organiczny może być przetworzona w materiały o dobrych właściwościach adsorpcyjnych, tzw. biowęgle aktywne. W dalszej części tego rozdziału zaprezentowane zostały metody konwersji biomasy roślinnej pod kątem uzyskiwania różnych cennych produktów, takich jak biopaliwo, biogaz, energię cieplną czy elektryczną. Jako zasadnicze metody konwersji biomasy wymienia tu toryfikację, pirolizę, hydrotermalną karbonizację, zgazowanie, spalanie, fermentację beztlenową oraz kompostowanie.

Z uwagi na zasadniczy cel niniejszej rozprawy kolejny podrozdział przedstawia „*Charakterystykę materiałów węglowych*” (15 stron). W tej części pracy znajdziemy ogólne dane charakteryzujące węgiel pierwiastkowy, w tym jego budowę elektronową oraz odmiany alotropowe, a także wybrane typy materiałów węglowych. Ogólny podział tych materiałów został zaprezentowany na bardzo ładnym schemacie (Rys. 3). W dalszej części pracy Autorka opisuje metody otrzymywania biowęgla, w tym dobór materiału wyjściowego, zarówno pod względem składu chemicznego, dostępności, jak też ceny, a następnie etapy procesu karbonizacji (pirolizy) oraz aktywacji. Aktywacja, jako istotny proces rozwijania struktury porowatej w materiale węglowym została opisana bardziej szczegółowo z uwzględnieniem aktywacji fizycznej z użyciem czynników utleniających w postaci przegrzanej pary wodnej oraz ditlenku węgla, a także chemicznej poprzez zastosowanie odpowiednich kwasów, zasad lub soli nieorganicznych jako substancji porotwórczych. Wymienia też aktywację fizykochemiczną, będącą kombinacją obydwu tych metod. Z tych trzech metod najbardziej proekologiczną jest aktywacja fizyczna.

W ostatnim podrozdziale części literaturowej skrótowo przedstawiono „*Zastosowanie biowęgla aktywnych w ochronie środowiska*” (5 stron), ze szczególnym uwzględnieniem ich roli w charakterze adsorbentów oraz jako nośniki katalizatorów. Dlatego też w tej części pracy bardzo krótko zostały opisane procesy adsorpcyjne (adsorpcja fizyczna i chemiczna) oraz czynniki determinujące ich efektywność, takie jak pH roztworu, początkowe stężenie adsorbentu, temperatura oraz ilość adsorbentu.

„*Cele pracy*” (2 strony) Autorka precyzuje w siedmiu podpunktach, skupiając się na:

doborze odpowiednika prekursora do preparatyki aktywnych biowęgli, optymalizacji procesu pirolizy i aktywacji z dodatkową modyfikacją hydrotermalną wspomaganą energią mikrofal, odpowiedniej charakterystyce strukturalnej i energetycznej otrzymanych biowęgli, a także ocenie możliwości ich wykorzystania w procesach adsorpcyjnych i katalitycznych do usuwania zanieczyszczeń z wód oraz ścieków.

Część eksperymentalna obejmuje 24 strony, w tym *preparatyka węgli aktywnych* (11 stron), *stosowane metody badawcze* (9 stron) i *badania potencjalnych zastosowań otrzymanych biowęgli* (4 strony). Na początku rozdziału Doktorantka wymienia stosowane w preparatyce odczynniki oraz materiały odpadowe użyte w charakterze prekursorów węglowych. Są to: *odpady kawowe*, *otręby pszenne* oraz *szyszki świerkowe*. Dla każdego z użytych prekursorów stosuje inną ścieżkę preparatyki. Dotyczy to zarówno odpowiedniego programu temperaturowego w optymalizacji procesu pirolizy, rodzaju aktywatora, jak i typu użytego reaktora. Biowęgla na bazie odpadów z kawy zostały otrzymane w procesie aktywacji chemicznej za pomocą kwasu ortofosforowego, z następującą po tym karbonizacją w reaktorze fluidalnym w atmosferze azotu (za wyjątkiem jednej próbki z CO₂). Adsorbenty na bazie otręb pszennych preparowano przy użyciu aktywacji fizycznej w reaktorze fluidalnym z użyciem CO₂ jako substancji utleniającej z dodatkową aktywacją hydrotermalną w wysokociśnieniowym reaktorze mikrofalowym. Biowęgla z szyszek świerkowych otrzymano przy użyciu aktywacji fizycznej w reaktorze fluidalnym z użyciem CO₂ jako czynnika utleniającego oraz, w dwóch przypadkach, dodatkowo stosując przegrzaną parę wodną. Również tutaj część próbek aktywowano hydrotermalnie w wysokociśnieniowym reaktorze mikrofalowym. Wybrane próbki biowęgla otrzymane z szyszek świerkowych posłużyły do preparatyki fotokatalizatorów poprzez impregnację materiału węglowego cząstkami BiVO₄ z suspensji wodnej lub poprzez syntezę tego katalizatora metodą hydrotermalną w autoklawie klasycznym w obecności próbki biowęgla w układzie.

Do scharakteryzowania właściwości strukturalnych i powierzchniowych otrzymanych materiałów Autorka zastosowała szeroką gamę *metod badawczych* - klasycznych i instrumentalnych. I tak:

- do określenia parametrów struktury porowatej (S_{BET} , S_{micro} , S_{mezo} , S_{macro} , V_p , V_{micro} , V_{mezo} , V_{total} , V_{macro}) otrzymanych materiałów wykorzystano metodę niskotemperaturowej (77 K) adsorpcji/desorpcji azotu. Całkowitą objętość porów V_{total} mierzono metodą wysycania cieczą zwilżającą (metanol). Strukturę porowatą określano również metodą krioporometrii DSC, polegającą na zjawisku obniżania temperatury zamarzania cieczy w wyniku jej

uwięzienia w porach badanych materiałów. Im rozmiar poru jest mniejszy tym temperatura zamarzania jest niższa.

- strukturę, skład i morfologię powierzchni określano stosując metody XRD, spektroskopię Ramana, XPS, SEM/EDX, analizę elementarną CHNS i termogravimetrię TGA
- ocenę heterogeniczności powierzchni biowęgla badano z zależności termodesorpcji wody z porów adsorbentu w funkcji temperatury w warunkach quasi-izotermicznych, $QTG=f(T)$. Z uzyskanych danych wyliczano wodę słabo- i silnie-związaną z powierzchnią
- chemię powierzchni określano metodą spektroskopii UV-vis, a obecność różnego typu powierzchniowych grup tlenowych (kwasowych i zasadowych) oraz pH_{pzc} punktu zerowego ładunku określano metodą miareczkowania potencjometrycznego (metoda Boehma).

Wszystkie te metody zostały przez Doktorantkę krótko opisane. Badania za pomocą spektroskopii UV-Vis, XPS oraz mikroskopii elektronowej SEM/EDX Autorka przeprowadziła w Centrum Instrumentacji Naukowej (Centro de Instrumentacion Cientifica) na Uniwersytecie w Granadzie (Hiszpania) podczas swojego 6-miesięcznego stażu naukowego.

Badania potencjalnych zastosowań otrzymanych biowęgla z odpadów kawowych oraz otrąb pszennych Doktorantka przeprowadziła poprzez adsorpcję błękitu metylowego (BM) z roztworów wodnych jako barwnika modelowego. Na podstawie uzyskanych danych adsorpcyjnych oszacowano kinetykę oraz mechanizm procesu. Analizę kinetyki adsorpcji opisano przy zastosowaniu różnych modeli kinetycznych pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu, modelu Elovicha oraz dyfuzji wewnątrzcząstkowej zaproponowanej przez Webera i Morisa. Do opisu mechanizmu adsorpcji wykorzystano modele Langmuira, Freundlicha oraz Radke-Prausnitza.

Potencjalne zastosowania fotokatalizatorów w usuwaniu substancji biologicznie aktywnych z roztworów wodnych przeprowadzono przy użyciu próbek biowęgla z szyszek sosnowych. W charakterze modelowego antybiotyku bakteriostatycznego zanieczyszczającego wodę użyto sulfametoksazol. Dla tych układów określono kinetykę oraz mechanizm adsorpcji przy zastosowaniu wcześniej wspomnianych modeli teoretycznych, a także oszacowano aktywność fotokatalityczną w degradacji sulfametoksazolu w zakresie światła widzialnego.

Najobszerniejszą częścią niniejszej dysertacji (76 stron) jest **rozdział 10** gdzie zaprezentowano otrzymane **wyniki i ich dyskusję**. Dla klarowności dyskusji wyniki dotyczące poszczególnych próbek biowęgla, otrzymanych na bazie różnych prekursorów węglowych zostały omówione w oddzielnych podrozdziałach. Uzyskane wyniki Autorka przedstawiła w 28 tabelach, na 47 rysunkach, w tym kilku schematach oraz zdjęciach

wykonanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM. Dyskusja wyników i ich interpretacja jest bardzo bogata i wnikliwa. W **rozdziale 11** znajdziemy odpowiednio sprecyzowane **wnioski** wynikające z przeprowadzonej analizy uzyskanych wyników.

Do najważniejszych wniosków o charakterze aplikacyjnym można zaliczyć:

- wszystkie rodzaje bioodpadów wybrane do badań są odpowiednimi prekursorami do preparatyki biowęgla aktywnych.
- wprowadzenie dodatkowych procesów izotermicznych w procesie pirolizy wpływa korzystnie na rozwinięcie struktury porowatej w otrzymanym biowęglu, co jest istotne z punktu widzenia zastosowań adsorpcyjnych.
- w przypadku *aktywacji chemicznej* kwasem fosforowym wyższy stopień impregnacji oraz wprowadzenie dodatkowego czynnika utleniającego w postaci CO₂ wpływa korzystnie na rozwój porowatości w otrzymanym produkcie nawet o około 50% w stosunku do próbki otrzymanej w atmosferze obojętnej (N₂).
- najbardziej efektywnym procesem jest *aktywacja fizyczna* w przegranych parach wody, a znamienne jest to, że otrzymujemy adsorbenty głównie mikro/mezoporowate
- dodatkowa modyfikacja hydrotermalna w wysokociśnieniowym reaktorze mikrofalowym powoduje dalszy wzrost powierzchni właściwej, jak i objętości porów, co jest szczególnie zauważalne w przypadku próbek biowęgla z szyszek świerkowych. Bardzo istotny jest tutaj rozwój mezoporów.
- z wyników badań na przykładzie barwnika modelowego jakim jest błękit metylenowy można uznać, że otrzymane biowęgla mogą być skutecznymi adsorbentami usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków.
- otrzymane nanokompozyty okazały się skutecznymi fotokatalizatorami w odniesieniu do sulfametoksazolu, a więc wydają się być perspektywicznymi materiałami do zastosowań w oczyszczaniu wód i ścieków z substancji biologicznie aktywnych.

Można zatem powiedzieć, że zasadnicze cele, które Pani Mgr Magdalena Ziężio sobie postawiła zostały zrealizowane. Jednakże, pozornie mogłoby się wydawać dziwne, że dla trzech różnych materiałów wyjściowych Doktorantka zastosowała różne procedury karbonizacji i aktywacji, fizyczną lub chemiczną, z udziałem mikrofal lub nie. Ponadto, nie na wszystkich rodzajach próbek badano te same substancje modelowe dla oszacowania ich potencjalnych zdolności w usuwaniu zanieczyszczeń z wód. Na przykład, procesy fotokatalitycznego rozkładu antybiotyku (sulfametoksazolu) zbadano tylko na węglach

z szyszek świerkowych. Na pozostałych dwóch rodzajach próbek użyto błękitu metylenowego. Uważam, że takie podejście do badań pozwoliło na pokazanie olbrzymiej gamy parametrów, które możemy zmieniać na etapie preparatyki dla uzyskania adsorbentów o zadanych właściwościach. Natomiast, decydując się na trzy odmienne próbki biomasy roślinnej można było poszerzyć wachlarz możliwych surowców odpadowych jako potencjalnych prekursorów w preparatyce biowęgla aktywnych. Sądzę, że było to mądre posunięcie.

Również dobrym posunięciem było zastosowanie wysokociśnieniowego reaktora mikrofalowego dla dodatkowej aktywacji hydrotermalnej otrzymanych biowęgla. Procesy prowadzone w takich warunkach zachodzą w dużo krótszym czasie (około 1 godziny), aniżeli w klasycznym reaktorze fluidalnym (kilka godzin). Niektóre źródła podają, że pod wpływem promieniowania mikrofalowego węgiel może się nagrzewać nawet do temperatury 900°C lub wyżej. Wysoka temperatura i utleniające właściwości przegrzanej pary wodnej stwarzają doskonałe warunki do zgazowania węgla amorficznego obecnego w próbce i w ten sposób wykreowania nowych porów. Uważam też, że wybór BiVO_4 jako fotokatalizatora w reakcjach rozkładu substancji organicznych pod wpływem światła widzialnego jest dobrym posunięciem. Ma to duże znaczenie w procesie oczyszczaniu wód z substancji szkodliwych w warunkach środowiska naturalnego.

Podczas redagowania tej dysertacji Autorka nie uniknęła jednak pewnych pomyłek lub sformułowań. Oto niektóre z nich:

- W dyskusji dotyczącej struktury porowatej badanych materiałów Autorka używa słowa „wielkość porów” – według mnie raczej odpowiednim określeniem jest „rozmiar porów”

Strona 13, 1 linijka - jest napisane - „procesy katalityczne umożliwiają całkowitą mineralizację związków chemicznych, po drugie mogą być prowadzone w temperaturze otoczenia i w warunkach normalnego ciśnienia” – powinno być raczej „ciśnienia normalnego”

Strona 25, Tabela 1 – trzeci zakres temperatur dla procesów karbonizacji, tj. 250-300°C zawiera się w zakresie pierwszym, tj. 170-300°C. Chyba należałoby je rozdzielić.

Strona 48, w rozdziale 8.2.2 - Synteza hydrotermalna fotokatalizatora na powierzchni biowęgla z szyszek świerkowych - jest napisane – „Do zawiesiny zawierającej wanadan bizmutu dodano biowęgiel aktywny” – uważam, że do autoklawu wprowadzono substraty dla syntezy katalizatora plus węgiel, a nie gotowe nanocząstki BiVO_4

Strona 61 – 2-gi akapit, 3 linijka – jest napisane: Stosunek masy katalizatora do objętości roztworu wynosił 1:1 – jak to możliwe?

Strona 66, Tabela 8 – Błędnie są obliczone objętości makroporów V_{macro} z danych V_{total} oraz objętości porów sorpcyjnych V_p .

Znaczna część rysunków jest zbyt mała, a szczególnie opisy osi i nazwy próbek, co bardzo utrudnia analizę przedstawionych tam wykresów. Nie wpływa to znacząco na pracę jako całość.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny praca doktorska Pani mgr Magdaleny Zięzio pod tytułem „Otrzymywanie efektywnych adsorbentów węglowych z organicznych materiałów odpadowych – charakterystyka i analiza możliwości ich wykorzystania” spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim, określone zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego o nadanie stopnia doktora nauk chemicznych.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę dużą aktywność naukową, umiejętność samodzielnego prowadzenia badań oraz analizy i interpretacji otrzymanych wyników wnioskuję do Wysokiej Rady Instytutu Nauk Chemicznych Wydziału Chemii UMCS o wyróżnienie przedstawionej mi do oceny pracy.

Skubiszewska-Zisba Jadwiga