

Poznań, dn. 14 marca 2023 r.

RECENZJA**rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Zięzio
z tytułem: Otrzymywanie efektywnych adsorbentów węglowych
z organicznych materiałów odpadowych – charakterystyka i analiza
możliwości ich wykorzystania**

opracowana na zlecenie Rady Instytutu Nauk Chemicznych
Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
(pismo nr L. dz. 350/WCHIC/2023 z dnia 27 lutego 2023 r.)

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska autorstwa Pani mgr Magdaleny Zięzio została zrealizowana w Katedrze Chromatografii Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, pod kierunkiem naukowym dr hab. Barbary Charmas, prof. UMCS. Tematyka dysertacji dotyczy zagadnień bardzo istotnych zarówno z poznawczego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia, a mianowicie problemu zagospodarowania różnego rodzaju odpadowej biomasy oraz jej przekształcenia na drodze niezbyt skomplikowanej obróbki termochemicznej w materiały węglowe, które można będzie wykorzystać między innymi w szeroko pojętej ochronie środowiska.

Jak powszechnie wiadomo, nieustanny rozwój przemysłowy, postępująca urbanizacja, jak również coraz bardziej konsumpcyjny styl życia społeczności ludzkiej, przyczyniają się do zwiększania emisji zanieczyszczeń gazowych i ciekłych oraz generowania olbrzymich ilości odpadów stałych. Pierwsze z wymienionych stanowią bardzo poważne zagrożenie zarówno dla atmosfery ziemskiej, jak również dla wód powierzchniowych i gruntowych oraz gleby. Z kolei odpady stałe są dość kłopotliwym problemem, gdyż w przeważającej większości wymagają one składowania na wysypiskach, co wiąże się z nieustannym zwiększaniem arealu terenów niezbędnych do ich budowy. Niestety wiele spośród tych odpadów ulega stopniowo procesowi biodegradacji, generując przy tym znaczne ilości niebezpiecznych gazów oraz silnie zanieczyszczonych odcieków, stanowiących wtórne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Nic więc dziwnego, że coraz więcej uwagi poświęca się opracowaniu wszelkiego rodzaju rozwiązań pozwalających skutecznie ograniczyć ilość odpadów trafiających każdego dnia na składowiska.

Jednym ze sposobów utylizacji odpadów przemysłowych i rolniczych jest obecnie ich kontrolowane spalanie w elektrowniach lub elektrociepłowniach. Doskonałą alternatywą dla tego typu rozwiązania jest jednak wytwarzanie z odpadów stałych (zwłaszcza biomasy) adsorbentów węglowych, takich jak biowęgiel czy węgiel aktywny. Otrzymane w ten sposób materiały węglowe można bowiem z powodzeniem wykorzystać w wielu gałęziach nowoczesnego przemysłu, jak również w ochronie środowiska, między innymi do

oczyszczania gazów odlotowych i ścieków poprodukcyjnych, czy też do remediacji skażonej gleby. W mojej ocenie, badania zaproponowane przez Panią mgr Magdalenę Zięzio w ramach rozprawy doktorskiej wpisują się w ten niesłychanie aktualny i proekologiczny nurt badawczy. Wykorzystanie trzech różnych rodzajów biomasy do produkcji nowych materiałów węglowych oraz ocena ich przydatności pod kątem adsorpcyjnym i/lub fotokatalitycznym, umożliwiły uzyskanie wielu istotnych informacji, które w znacznym stopniu wypełniają luki w dotychczasowym stanie wiedzy z zakresu nauk chemicznych. W związku z powyższym celowość prowadzenia tego typu badań nie podlega wątpliwości.

Osiągnięciem naukowym mgr Magdaleny Zięzio, stanowiącym podstawę przeprowadzenia przewodu doktorskiego jest dysertacja napisana w języku polskim i przedstawiona na 168 stronach maszynopisu. Tytuł rozprawy doktorskiej został sformułowany poprawnie i w pełni odpowiada zakresowi tematycznemu oraz wynikom badań przedstawionym przez Doktorantkę w ramach ocenianej dysertacji. Opracowanie zostało przygotowane w układzie typowym dla eksperymentalnych prac doktorskich, obejmującym następujące sekcje: część literaturową, cel pracy, część doświadczalną, wyniki i ich dyskusję, wnioski końcowe oraz wykaz cytowanej literatury (196 pozycji). Oceniana rozprawa zawiera także wykaz skrótów i symboli, 47 rysunków oraz 28 tabel, a także opis dotychczasowego dorobku naukowego Pani mgr Magdaleny Zięzio. Ogólnie mówiąc układ pracy jest poprawny i nie budzi większych zastrzeżeń. Co prawda nieco lepszym rozwiązaniem (bynajmniej w moim odczuciu) byłoby umieszczenie wykazu skrótów oraz oznaczeń otrzymanych materiałów węglowych bezpośrednio przed częścią eksperymentalną, a także wydzielenie celu pracy oraz wyników i ich dyskusji jako odrębnych rozdziałów. Ponadto należałoby wyłączyć wykaz całkowitego dorobku naukowego Doktorantki ze struktury pracy. Należy jednak zaznaczyć, że zastrzeżenia te nie mają istotnego znaczenia z merytorycznego punktu widzenia.

Pani mgr Zięzio swoją rozprawę dokorską rozpoczęła od dość wyczerpującego wprowadzenia do zagadnień poruszanych w dalszych sekcjach pracy. Ku mojemu zdziwieniu Autorka nie zawarła w tym fragmencie tekstu chociażby jednego odnośnika literaturowego, umożliwiającego potencjalnemu czytelnikowi bardziej dogłębne zapoznanie się z tymi zagadnieniami. W części literaturowej Doktorantka zaprezentowała trzy główne rozdziały, w ramach których przybliżyła między innymi zagadnienia związane z globalnym problemem odpadów przemysłowych, rolniczych, leśnych oraz komunalnych, koncepcją ich zagospodarowania, a także możliwościami konwersji biomasy z wykorzystaniem metod termochemicznych oraz biologicznych. Niestety ostatni z wymienionych tematów został omówiony bardzo skrótowo. W dalszej części przeglądu literaturowego Autorka omówiła zagadnienia takie jak klasyfikacja materiałów węglowych, czy też procedury wytwarzania tego typu materiałów z głównym naciskiem na proces pirolizy oraz aktywacji fizycznej i chemicznej, a więc metody obróbki termochemicznej prekursorów, które zostały przez nią wykorzystane podczas zrealizowanych prac eksperymentalnych. Lektura tego fragmentu pozostawia jednak pewien niedosyt. Brakuje tutaj bowiem nieco szerszego studium literaturowego, ukazującego między innymi wpływ takich parametrów jak: wybór prekursora, warunki termiczne procesu pirolizy i/lub aktywacji, rodzaj czynnika aktywującego i jego ilość,

czy też długość obróbki termochemicznej na parametry teksturalne, charakter kwasowo-zasadowy powierzchni, czy też zdolności sorpcyjne biowęgla lub węgla aktywnych. Do pełni satysfakcji zabrakło mi w tym fragmencie pracy krótkiego podrozdziału omawiającego strukturę porowatą oraz charakter chemiczny wspomnianych adsorbentów węglowych, które to mają istotne znaczenie pod kątem ich potencjalnego zastosowania praktycznego. Część literaturową pracy zamyka rozdział poświęcony możliwościom wykorzystania biowęgla oraz węgla aktywnych w roli adsorbentów różnego typu zanieczyszczeń oraz nośników dla katalizatorów, który w moim odczuciu mógłby także zostać nieco rozszerzony. Podsumowując ten fragment recenzji stwierdzam, że część literaturowa została zaplanowana poprawnie, a jedyne moje zastrzeżenia budzi dogłębność analizy niektórych spośród poruszonych przez Doktorantkę zagadnień.

Przeprowadzona przez Autorkę analiza literaturowa stała się podstawą do sformułowania głównego celu pracy, za jaki przyjęto analizę możliwości wykorzystania różnych typów biomasy jako prekursorów biowęgla aktywnych, które dzięki silnie rozwiniętej strukturze porowatej będą wykazywać dobre zdolności adsorpcyjne lub właściwości fotokatalityczne. Jako cele pośrednie mgr Magdalena Zięzio wyznaczyła sobie dobór odpowiedniego prekursora do produkcji biowęgla aktywnych, optymalizację procedury wytwarzania adsorbentów węglowych poprzez różne warianty pirolizy i/lub aktywacji, a także zastosowanie dodatkowej modyfikacji z wykorzystaniem obróbki hydrotermalnej wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym. Autorka podjęła się także realizacji takich zadań jak: charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych materiałów węglowych z wykorzystaniem szeregu technik analitycznych, analiza zdolności sorpcyjnych wybranych materiałów wobec modelowego zanieczyszczenia organicznego jakim był barwnik o charakterze kationowym – błękit metylenowy, a także ocena przydatności wybranych materiałów węglowych w dziedzinie fotokatalizy (rozkład sulfametoksazolu, czyli antybiotyku o działaniu bakteriostatycznym).

W ramach części eksperymentalnej (zgodnie z ogólnie przyjętą tradycją) Autorka przedstawiła niezbędne informacje na temat pochodzenia prekursorów i odczynników chemicznych wykorzystanych do otrzymania adsorbentów węglowych, omówiła szczegółowo poszczególne procedury wytwarzania biowęgla i biowęgla aktywnych, opisała warunki modyfikacji hydrotermalnej adsorbentów węglowych oraz preparatyki katalizatorów na bazie wybranych materiałów. Obszerny fragment tej części opracowania został poświęcony omówieniu technik i metod analitycznych wykorzystanych do scharakteryzowania uzyskanych materiałów węglowych, takich jak analiza elementarna i techniczna, niskotemperaturowa sorpcja azotu, wyznaczenie całkowitej objętości porów i makroporów, analiza termogravimetryczna, desorpcja wody w warunkach quasi-izotermicznych, krioporometria DSC, spektroskopia Ramana, XRD, XPS, SEM/EDX, FT-IR, UV-Vis, czy też wyznaczanie zawartości grup funkcyjnych metodą Boehma oraz punktu ładunku zerowego (pH_{pzc}). Część eksperymentalną rozprawy zamykają podrozdziały dotyczące przedstawienia procedury badań adsorpcyjnych wobec błękitu metylenowego i sulfametoksazolu (wyznaczenie kinetyki i izoterm równowagowych adsorpcji) oraz fotokatalitycznej degradacji

wspomnianego antybiotyku z udziałem katalizatorów otrzymanych na bazie wybranych biowęgla aktywnych. Szkoda jednak, że Autorka nie zamieściła w tej części pracy chociażby kilku zdjęć dokumentujących przebieg testów adsorpcyjnych, a zwłaszcza fotokatalitycznych, co z pewnością zwiększyłoby atrakcyjność wizualną przygotowanej rozprawy. Należy jednak podkreślić, że dobór wykorzystanych technik analitycznych jest dobrze przemyślany i przede wszystkim adekwatny do rodzaju badanych materiałów, a sposób przedstawienia przeprowadzonych badań jest przejrzysty i zrozumiały.

Jak w każdej dysertacji naukowej o charakterze eksperymentalnym, najistotniejsze z merytorycznego punktu widzenia informacje zostały zawarte w części zatytułowanej „Wyniki i ich dyskusja” (Rozdział 10) oraz „Wnioski” (Rozdział 11). W ramach trzech kolejnych podrozdziałów Doktorantka przedstawiła dogłębną analizę podstawowych parametrów fizykochemicznych materiałów węglowych, otrzymanych na drodze zróżnicowanych wariantów konwersji termochemicznej takich prekursorów jak odpady kawowe, otręby pszenne oraz szyszki świerku, a ponadto omówiła możliwości ich wykorzystania praktycznego w celach adsorpcyjnych lub katalitycznych. Drobnym mankamentem tej części dysertacji stanowi jedynie fakt, że Autorka podczas dyskusji wyników badań własnych nie odniosła się do żadnych danych literaturowych dotyczących pojemności sorpcyjnych oraz właściwości katalitycznych materiałów węglowych uzyskanych z innego typu biomasy lub przy wykorzystaniu odmiennych procedur pirolizy/aktywacji, a także nie dokonała porównania z materiałami komercyjnymi dostępnymi na rynku. Dzięki takiemu zabiegowi, interpretacja uzyskanych wyników byłaby jeszcze bardziej przekonująca i wartościowa pod względem merytorycznym.

Na szczególną uwagę zasługuje jednak fakt, że znaczna część spośród prezentowanych w tej części dysertacji danych została już opublikowana na łamach czasopism o cyrkulacji międzynarodowej (*Applied Nanoscience, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*), a także w postaci kilku doniesień naukowych o zasięgu krajowym. Warto też podkreślić, że zebrany przez Panią mgr Magdalenę Zięzio materiał doświadczalny prezentuje zarówno interesujące walory poznawcze, jak i wysoką wartość naukową, a niektóre spośród zaproponowanych przez nią rozwiązań (oczywiście po odpowiedniej optymalizacji i walidacji procedur wytwarzania) mogą w niedalekiej przyszłości zostać wdrożone w praktyce. Ponadto uważam, że dotąd nieopublikowane wyniki badań stanowią cenny materiał źródłowy i bez wątpienia mogą być podstawą do przygotowania kolejnych artykułów z realną szansą na publikację w czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania (tzw. IF, *ang. impact factor*).

Reasumując, za najważniejsze osiągnięcia Doktorantki uważam przede wszystkim:

– wykazanie, że poprzez niezbyt skomplikowaną i jednocześnie mało uciążliwą dla środowiska naturalnego konwersję termochemiczną odpadowej biomasy możliwe jest wytworzenie szerokiego spektrum nowych adsorbentów węglowych o bardzo zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych oraz różnorodnych możliwościach zastosowania praktycznego;

- wykazanie, że nawet nieznaczna modyfikacja procedury pirolizy/aktywacji, na przykład poprzez wprowadzenie etapów obróbki izotermicznej, zastosowanie synergistycznego działania dwóch różnych czynników aktywujących, a zwłaszcza post-aktywacyjnej obróbki termochemicznej w atmosferze przegrzanej pary wodnej i przy udziale energii promieniowania mikrofalowego, pozwala w znacznym stopniu zmieniać parametry teksturalne, charakter kwasowo-zasadowy lub też stabilność termiczną materiałów węglowych wytwarzanych z danego prekursora, stwarzając w ten sposób doskonale narzędzie umożliwiające optymalizację parametrów fizykochemicznych biowęgla aktywnych pod kątem ich konkretnych zastosowań praktycznych;
- wykazanie, że materiały węglowe otrzymane w wyniku konwersji termochemicznej biomasy odpadowej mogą wykazywać bardzo dobre zdolności sorpcyjne wobec zanieczyszczeń organicznych (zwłaszcza barwników syntetycznych) oraz charakteryzować się dość wysoką aktywnością fotokatalityczną w stosunku do wybranych zanieczyszczeń, np. antybiotyków bakteriostatycznych.

Jak powszechnie wiadomo, przygotowanie rozprawy naukowej wymaga od jej autora nie tylko olbrzymiego nakładu pracy o charakterze eksperymentalnym, ale również spędzenia wielu godzin nad rzetelnym opracowaniem i poprawną interpretacją uzyskanych wyników, a następnie ich przedstawieniem w sposób jak najbardziej przejrzysty i zrozumiały dla potencjalnego czytelnika. Przy opracowaniu obszernego materiału badawczego trudno jest jednak uniknąć różnego rodzaju niedociągnięć merytorycznych, a zwłaszcza edycyjnych. Niestety niechlubną rolą recenzenta jest wychwycenie wszelkiego rodzaju niedoskonałości, nieścisłości lub kwestii wymagających wyjaśnienia. Podczas lektury dysertacji Pani mgr Magdaleny Zięzio nasunęło mi się kilka drobnych uwag, wątpliwości oraz sugestii, które pozwoliłem sobie przedstawić poniżej.

W pierwszej kolejności wymieniłem uwagi o charakterze technicznym, które nie wymagają dyskusji w trakcie obrony, chyba że Autorka się z nimi nie zgadza:

- na stronie 7, a także w innych miejscach opracowania podano niepoprawną jednostkę dla stałej modelu Freundlicha (K_F). Zamiast [mg/g] powinno być raczej [(mg/g) (l/mg)^{1/n}];
- przy podawaniu temperatury wyrażonej w [°C] pomiędzy wartością liczbową i jednostką należy wstawiać spację;
- na stronie 22 i 23 pojawiły się dwa dość enigmatyczne terminy, a mianowicie „węgiel szklany” i „czarny węgiel”. Zapewne wynika to z niebyt precyzyjnego przetłumaczenia terminów „glassy carbon” – węgiel szklisty oraz „carbon black” – sadza;
- w kilku miejscach Autorka użyła niezbyt fortunnego sformułowania w odniesieniu do procesu kształtowania/rozwijania struktury porowatej węgla aktywnych, pisząc „kreowanie/wykreowanie struktury porowatej”, itp. Ta sama uwaga dotyczy sformułowania „Właściwości sorpcyjne biowęgla mogą być kreowane poprzez dobór odpowiednich warunków pirolizy...” (str. 32);
- niebyt poprawne są także sformułowania typu „Stąd biowęgla aktywne poddane pirolizie w obecności pary wodnej...” (str. 28) oraz „Karbonizację i aktywację wyjściowych otrąb

pszennych prowadzono w atmosferze CO_2 ...” (str. 43). Pirolizą/karbonizacją nazywamy bowiem obróbkę termiczną prekursora w atmosferze gazu obojętnego, np. azotu. W przypadku obróbki prekursora w obecności pary wodnej lub CO_2 mamy do czynienia z procesem częściowego utleniania/zgazowania materiału węglowego, czyli po prostu aktywacją (mówiąc precyzyjnie – aktywacją bezpośrednią prekursora, *ang. direct activation*); – w tabelach prezentujących skład elementarny lub wyniki analizy technicznej próbek należałoby doprecyzować z jakim [%] mamy konkretnie do czynienia, tj. masowym, czy też atomowym? Ponadto należałoby zamieścić informację czy zawartość poszczególnych pierwiastków (C, H, N, S, O) została przeliczona na wartość suchą i bezpopiołową (*ang. dry ash free*) czy też nie;

– trudno się w pełni zgodzić ze stwierdzeniem zamieszczonym na stronie 63 „*Tak wysokie wartości %_w wynikają ze znacznej utraty materiału węglowego oraz rozpadu cząsteczek H_3PO_4 a także sugerują znaczne rozwinięcie powierzchni i porowatości otrzymanych materiałów*”. O ile pierwsza część zdania jest poprawna, o tyle wysoki stopień wypału nie jest tożsamy ze znacznym stopniem rozwinięcia struktury porowatej. W sytuacji gdy parametry czasowo/temperaturowe obróbki materiału węglowego będą zbyt drastyczne, będziemy mieli bowiem do czynienia z bardzo wysokim stopniem wypału i jednocześnie z bardzo niekorzystnymi parametrami teksturalnymi produktu aktywacji;

– w pracy występują również drobne błędy edycyjne, stylistyczne oraz tzw. „literówki”.

Przejdę teraz do uwag o charakterze dyskusyjnym, do których Autorka może się odnieść zarówno w czasie swej prezentacji, jak również w ramach odpowiedzi dla recenzentów:

– Podczas lektury fragmentu poświęconego opisowi procedur eksperymentalnych nie znalazłem wzmianki dlaczego dla odpadów kawowych zastosowano aktywację chemiczną za pomocą H_3PO_4 , natomiast dla pozostałych dwóch prekursorów aktywację fizyczną za pomocą CO_2 i/lub pary wodnej?

– Czy Doktorantka przeprowadziła modyfikację hydrotermalną któregośkolwiek z biowęgli aktywnych uzyskanych z odpadów kawowych? Jeśli tak, jaki był efekt tego procesu?

– Czy podczas testów adsorpcyjnych wobec błękitu metylenowego oraz sulfametoksazolu był także badany wpływ pH roztworu oraz temperatury układu na efektywność adsorpcji? Jeśli tak, prosiłbym o pokazanie tych zależności.

– Czy Doktorantka przeprowadziła lub rozważała przeprowadzenie procesu desorpcji zanieczyszczeń ze struktury biowęgli aktywnych i podjęła próby ponownego wykorzystania adsorbentów?

– Przy omawianiu dyfraktogramów przedstawionych na Rys. 22 (str. 97) Autorka przypisała piki w położeniu $2\theta = 15^\circ$ i 18° skrobi typu A, pochodzącej z otrębów pszennych. Czy to możliwe by tego typu materiał organiczny nie uległ rozkładowi termicznemu lub przekształceniu w bardziej uporządkowane struktury węglowe podczas obróbki termicznej prowadzonej w temperaturze 800°C , w atmosferze CO_2 i/lub pary wodnej? Czy może jest to jednak sygnał pochodzący od domieszek nieorganicznych występujących w strukturze

prekursora, które w wskutek konwersji termochemicznej materiału wyjściowego są obecne w popiele?

– Prosiłbym o przedstawienie porównania pojemności sorpcyjnych uzyskanych dla biowęgla aktywnych otrzymanych przez Doktorantkę z danymi dostępnymi w literaturze przedmiotu (w formie tabelarycznej lub graficznej).

Chciałbym wyraźnie podkreślić, że wymienione powyżej uwagi, sugestie oraz pytania nie mają wpływu na moją pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej, przedstawionej przez Panią mgr Magdalenę Zięzio. Zaplanowane przez Autorkę cele zostały zrealizowane, a uzyskane wyniki prezentują wysoką wartość merytoryczną i wnoszą elementy nowości do aktualnego stanu wiedzy w dziedzinie adsorbentów węglowych, czego potwierdzeniem jest fakt, że znaczna część wyników została już opublikowana w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Sposób zaplanowania i realizacji eksperymentów, jak również forma przedstawienia i interpretacji uzyskanych wyników wskazują na posiadanie przez Doktorantkę odpowiednich kompetencji naukowo-badawczych. Ponadto, mając na uwadze całkowity dotychczasowy dorobek naukowy mgr Magdaleny Zięzio, obejmujący współautorstwo 7 publikacji w czasopismach indeksowanych w bazie Scopus, 9 rozdziałów w monografiach o zasięgu krajowym, bardzo liczne wystąpienia ustne i prezentacje posterowe na konferencjach krajowych i międzynarodowych, a w szczególności 6 miesięczny staż naukowy na Uniwersytecie w Granadzie uważam, że jest ona odpowiednio przygotowana do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Na podstawie oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr Magdaleny Zięzio zatytułowanej „Otrzymywanie efektywnych adsorbentów węglowych z organicznych materiałów odpadowych – charakterystyka i analiza możliwości ich wykorzystania” stwierdzam jednoznacznie, że spełnia ona wymogi formalne wymienione w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Wobec powyższego wnioskuję do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr Magdaleny Zięzio do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Nowicki Piotr