



Kraków, 9.03.2023

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Zięzio

pt. Otrzymywanie Efektywnych Adsorbentów Węglowych z Organicznych
Materiałów Odpadowych - Charakterystyka i Analiza Możliwości Ich
Wykorzystania

1. Uwagi wstępne

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Zięzio powstała na Wydziale Chemii, Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem dr hab. Barbary Charnas, prof. UMCS. Rozprawa ma formę klasycznej monografii z autorskim opisem analizy literatury oraz syntetycznym opisem i analizą otrzymanych wyników badań. Praca liczy około 140 stron z czego 34 poświęcono części literaturowej zaś pozostała część tekstu poświęcona jest badaniom własnym autorki. W opracowaniu zamieszczono też opis dorobku naukowego doktorantki.

2. Ocena dorobku naukowego

Pani mgr Magdalena Zięzio jest współautorką 7 publikacji naukowych z listy MEiN (w tym 6 posiadających impact factor) oraz 8 rozdziałów w polskojęzycznych monografiach. Jest współautorką 14 wystąpień ustnych na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz aż 32 prezentacji posterowych. Brała też udział w szkołach letnich oraz odbyła 6-miesięczny staż zagraniczny na Uniwersytecie w Granadzie. Sama praca doktorska oparta jest na wynikach opublikowanych w 7 opracowaniach przy czym



dwie publikacje zostały opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym tj. w Applied Nanoscience oraz Colloids and Surfaces A.

3. Tematyka rozprawy doktorskiej

Zasadniczym problemem naukowym który podjęła się rozwiązać Autorka rozprawy była analiza możliwości wykorzystania kilku typów bioodpadów do otrzymywania węgli aktywnych o korzystnych cechach z punktu widzenia oczyszczania wód z zanieczyszczeń oraz jako nośników fotokatalizatorów. Cele te były realizowane przez wybór różnych typów prekursorów roślinnych (stałe odpady kawowe, otręby pszenne oraz szyszki świerkowe), zastosowanie różnych ścieżek procesu pirolizy oraz aktywacji, wykorzystanie dodatkowych czynników fizycznych, czyli promieniowania mikrofalowego do aktywacji materiałów oraz gruntownej charakterystyki fizykochemicznej, sorpcyjnej oraz katalitycznej otrzymanych materiałów.

4. Analiza części literaturowej

W części literaturowej pracy Autorka skupia się na uzasadnieniu podjęcia przez nią badań związanych z ponownym wykorzystaniem niektórych odpadów. Dlatego w pierwszych rozdziałach pracy omawia globalny problem odpadów z podziałem na ich różne typy oraz metodami zrównoważonego gospodarowania odpadami. Szczególną uwagę poświęca biomase roślinnej która jako materiał bogaty w węgiel organiczny może być łatwo przetworzona w cenne materiały w kilku stosunkowo prostych w realizacji procesach. Bardziej szczegółowo omawiane są więc materiały węglowe i biowęgle którym poświęcona jest znaczna ilość tekstu. Autorka omawia więc procesy chemiczne stosowane w obróbce biomasy takie jak karbonizacja, piroliza i aktywacja z zaznaczeniem jakiego typu produkty można otrzymać stosując różne warunki prowadzenia tych procesów. Szczegółowo omawiane są sposoby aktywacji gdyż ten aspekt preparatyki będzie miał istotne znaczenie w analizie i omówieniu badań własnych



Autorki. W kolejnym rozdziale części literaturowej pracy Autorka przedstawia możliwości praktycznego zastosowania materiałów węglowych w ochronie środowiska. Omawia więc wykorzystanie procesów adsorpcyjnych do usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków oraz wykorzystanie materiałów węglowych jako nośników katalizatorów służących do rozkładu różnego rodzaju zanieczyszczeń w ściekach czy wodach gruntowych.

Przyjęty przez Autorkę styl prezentacji części literaturowej oceniam bardzo dobrze. Jest to klasyczna forma prezentacji w której Autorka przedstawia w syntetyczny sposób dotychczasowy stan wiedzy w temacie zbliżonym do jej badań. Wymaga to sporo czasu i umiejętności krytycznej analizy ogromnej ilości danych dostępnych w literaturze. Moja drobna uwaga krytyczna dotycząca tej części rozprawy to dość powierzchowne potraktowanie cząsteczek które będą odgrywały ważną rolę w ocenie otrzymanych materiałów jako adsorbentów czy modelowych niezanieczyszczeń. Mam tu na myśli błękit metylenowy oraz antybiotyki - sulfametoksazol. Byłoby wskazane aby w pracy znalazły się podstawowe informacje o chemii tych cząsteczek np: wzory strukturalne, ładunki cząstkowe w różnych pH, stałe pKa, log P, rozmiar cząsteczek czy też bliższe informacje o innych znanych w literaturze metodach ich neutralizacji.

5. Analiza części eksperymentalnej

Cześć badawczą pracy rozpoczyna sformułowanie celów pracy. Są to badania służące opracowaniu metodyki otrzymywania adsorbentów węglowych z materiałów roślinnych poprzez dobór prekursora, optymalizację procesu pirolizy i aktywacji, wykorzystanie obróbki hydrotermalnej oraz promieniowania mikrofalowego. Kolejne cele to charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych materiałów oraz ocena ich



jakości jako adsorbenty i nośniki fotokatalizatorów dla modelowych zanieczyszczeń.

W kolejnych rozdziałach pracy autorka opisuje wykorzystane odczynniki oraz wszystkie stosowane ścieżki preparatyki z odpowiednimi oznaczeniami próbek. W końcu omawiane są zastosowane metody badawcze z krótkim omówieniem ich podstaw teoretycznych oraz informacji jakich one dostarczają eksperymentatorowi.

Rozdział 10 zawiera omówienie uzyskanych wyników i ich dyskusję. Do najciekawszych wniosków można zaliczyć:

- wykazanie, że struktura mikroskopowa końcowego materiału oraz większość parametrów fizycznych bardzo zależy od typu materiału roślinnego użytego do jego wytworzenia
- wykazanie, że sposób pirolizy (ilość etapów izotermicznych) silnie wpływa na właściwości materiału
- wykazanie, że aktywacja z użyciem pary wodnej jest najbardziej efektywna
- wykazanie, że modyfikacja preparatyki polegająca na obróbce hydrotermalnej połączonej z zastosowaniem mikrofal jest niekorzystna ze względu na pogorszenie parametrów otrzymanych materiałów
- wykazanie, że otrzymane materiały są zdolne do adsorpcyjnego usuwania modelowego zanieczyszczenia z wody i stwierdzenie, że adsorpcja błękitu metylenowego wzrasta wraz ze wzrostem temperatury
- stwierdzenie, że otrzymane materiały mogą być wykorzystane do preparatyki nanokompozytów wykazujących aktywność fotokatalityczną w odniesieniu do antybiotyku - sulfametoksazolu.



Powyższe wnioski o ściśle aplikacyjnym charakterze to tylko niewielka część wniosków szczegółowych uzyskanych w badaniach. Inne wnioski dotyczą raczej samej fizykochemii badanych materiałów i są one istotne bardziej z poznawczego niż aplikacyjnego punktu widzenia. Niemniej jednak, dyskusja wyników badań przedstawionych w pracy świadczy o bardzo dobrej znajomości zastosowanych technik badawczych i umiejętności ich krytycznej analizy i syntezy. Oczywiście w dyskusji wyników znalazły się również sformułowania które wymagają bliższego wyjaśnienia:

- Tabela 7 przedstawia skład elementarny węgla uzyskanych z odpadów kawowych po aktywacji kwasem fosforowym. Dziwi mnie więc dlaczego w składzie nie ma fosforu.
- spowolnienie kinetyki adsorpcji błękitu metylenowego jest wyjaśniane na stronie 104 m.in. jako "działanie sił odpychających pomiędzy cząsteczkami". Czy wiadomo w jakim stanie protonacji jest ta cząsteczka w badanych warunkach i czy rzeczywiście są w formie zjonizowanej?
- zastosowane modele kinetyki pseudo-second-order prowadzą do lepszego dopasowania krzywych kinetycznych niż modele pseudo-first-order czy Elovicha. Czy wobec tego można wyciągnąć jakieś wnioski dotyczące mechanizmu adsorpcji?
- analiza kinetyki adsorpcji jest zwykle przeprowadzana w ten sposób, że najpierw Autorka stosuje wspomniane wyżej modele typu "pseudo" a następnie przeprowadza analizę przy użyciu modelu dyfuzji wewnątrz ziarnowej. Taka analiza powinna być prowadzona ze świadomością tego, że w kinetyce widzimy zawsze tylko etap najwolniejszy. Zatem dobre dopasowanie modelami "pseudo" mogłoby świadczyć o chemisorpcji jako etapie najwolniejszym natomiast analiza modelu dyfuzyjnego



automatycznie oznacza, że etapem najwolniejszym jest dyfuzja w porach. Zatem te założenia wzajemnie się wykluczają i te analizy nie mogą być stosowane łącznie.

- na stronie 108 pojawia się stwierdzenie, że na wyższą wartość adsorpcji w wyższych temperaturach może mieć wpływ szybsza dyfuzja lub większa ruchliwość cząsteczek. Moim zdaniem izoterma adsorpcji jest wielkością równowagową zatem, żadne procesy dynamicznie nie powinny mieć wpływu na jej wartość.
- na stronie 110 pojawia się stwierdzenie, że jedno miejsce adsorpcyjne może zaadsorbować dokładnie jedną cząsteczkę barwnika. Jednak do kinetyki adsorpcji lepiej stosuje się model pseudo-second-order. Wydaje mi się, że jest pewna niespójność.
- większość rysunków w pracy jest mała, a w szczególności etykiety na rysunkach są wydrukowane bardzo małą czcionką co powoduje, że w niektórych przypadkach są one prawie nieczytelne.

Powyższe uwagi krytyczne mają charakter wyłącznie dyskusji akademickiej i nie wpływają na pozytywną ocenę całokształtu pracy a w szczególności wartości uzyskanych wyników.

6. Podsumowanie

Rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Ziężo pod tytułem „Otrzymywanie Efektywnych Adsorbentów Węglowych z Organicznych Materiałów Odpadowych - Charakterystyka i Analiza Możliwości Ich Wykorzystania”, przygotowana pod kierunkiem dr hab. Barbary Charmas, prof. UMCS stanowi oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego jakim jest synteza i analiza nowoczesnych materiałów węglowych uzyskanych z roślinnych materiałów odpadowych i świadczy o dużej wiedzy ogólnej Autorki w dziedzinie nauk chemicznych i pokrewnych.



Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Rozprawa potwierdza też umiejętność analizy danych literaturowych oraz samodzielnego prowadzenia badań naukowych przez Autorkę. Wyczerpuje to wymagania Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.). Wnioskuje zatem o dopuszczenie Pani mgr Magdaleny Ziężo do kolejnych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora nauk chemicznych.

prof. dr hab. Tomasz Pańczyk