

dr hab. Wojciech Rzyśko, prof. UMCS
Katedra Chemii Teoretycznej,
Instytut Nauk Chemicznych,
Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Lublin, 23.06.2021 r.

Recenzja pracy doktorskiej mgr Agnieszki Tomczyk

Praca doktorska dotyczy adsorpcji jonów miedzi, srebra i nanocząstek srebra na różnego rodzaju biowęglach oraz mieszaniny biowęgla z glebą. Jest to ważne zagadnienie z powodu wzrostu zanieczyszczeń wynikających z działalności człowieka. Z tego punktu widzenia recenzowana praca stanowi istotny wkład w dziedzinę ekologii oraz ochrony środowiska.

Praca składa się ze streszczenia zawierającego 86 stron, w którym Doktorantka przedstawiła opis problematyki badawczej oraz cele, założenia i metodologię stosowaną w dysertacji. Dodatkowo zbiorczo omówiła wyniki swoich badań, które zostały opublikowane w pięciu pracach z Listy Filadelfijskiej posiadające wysoki współczynnik oddziaływania (ang. impact factor, IF) z zakresu 2,5-5,5 oraz dwóch rozdziałów w monografiach naukowych. Dorobek ten zdecydowanie może świadczyć o dojrzałości badawczej kandydatki i jest obiecującym wynikiem na tym etapie kariery naukowej. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka przedstawiła wyniki własnych badań, w porównaniu do aktualnych wyników badań innych badaczy. Dokonała niezwykle przejrzystego podsumowania w którym zawarła wszystkie najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań, jak i przeglądu literatury dotyczącej tematyki badawczej rozważanej przez Doktorantkę. Ponadto, wszystkie publikacje, których dotyczyła dysertacja zostały załączone po obszernej bibliografii (161 pozycji).

W dysertacji celem było zbadanie zdolności sorpcyjnych oraz charakterystyka szesnastu biowęgla a także dwóch rodzajów gleb (Haplic Podzol oraz Haplic Luvisol) po dodaniu biowęgla produkowanego komercyjnie. Doktorantka wyznaczała właściwości fizykochemiczne poszczególnych biowęgla, gleb oraz wpływ dodatku biowęgla do gleby. Następnie zbadła takie właściwości jak: kinetyka adsorpcji i powierzchnia właściwa adsorbentu względem jonów Cu(II),

Ag(I) oraz srebra w postaci nanocząstek. Na końcu Autorka przedstawiła możliwości modyfikacji zdolności adsorpcyjnych poszczególnych biowęgla poprzez pirolizę. Głównym wnioskiem pracy było ustalenie szeregu biowęgla o najlepszych właściwościach fizykochemicznych.

Badane biowęgla były otrzymane w wyniku procesu pirolizy przeprowadzanej w różnych temperaturach jak i z różnego rodzaju biomasy. W rozprawie rozważano biomasy uzyskane z łusek słonecznika, mieszaniny łusek słonecznika i wycieków z rzepaku, zrębów drzew iglastych, łóz winogronowych, tytoniu i ze zrębów drzewa Paulownia. W dysertacji szczególnie zwrócono uwagę na badanie właściwości fizykochemicznych oraz powierzchniowych takich jak: zawartość popiołu, pH, całkowita zawartość węgla oraz zawartość węgla organicznego, wielkość powierzchni właściwej, zmienny ładunek powierzchniowy, objętość mikroporów, ilościowa zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych, gęstość właściwa. Przeprowadzone badania wykazały zależność tych charakterystyk od rodzaju biomasy i temperatury pirolizy. Na podstawie badań wykazano, że biowęgla otrzymywane w temperaturze powyżej 400 stopni wykazują największą powierzchnię właściwą, objętość i średni rozmiar porów. Wszystkie biowęgla charakteryzowały się wysoką wartością pH z zakresu (8,1-11,7). Największą powierzchnię właściwą, objętość porów i średni rozmiar poru, miał biowęgiel otrzymany z mieszaniny łusek słonecznika i wycieków z rzepaku, nieco mniejsze wartości miał materiał otrzymany z łusek słonecznika, najmniejsze wartości miał biowęgiel otrzymany ze zrębów drzew iglastych.

W pracy badana była adsorpcja i kinetyka adsorpcji jonów Cu, Ag i nanocząstek srebra na otrzymanych i wcześniej scharakteryzowanych biowęglach. Do badania kinetyki adsorpcji zostały wykorzystane modele: pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu i model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej (IPD). Stwierdzono, że model pseudo drugiego rzędu lepiej opisuje kinetykę adsorpcji niż model pierwszego rzędu. Aczkolwiek na podstawie powyższych modeli trudno jest wyjaśnić w sposób jednoznaczny różnice w mechanizmie kinetyki. Zaobserwowano, że proces adsorpcji przebiegał najszybciej na biowęglach otrzymanych w temperaturze 600 stopni C. Na zwiększenie szybkość procesu jak i zwiększenie zdolności usuwania jonów, decydujący wpływ miał wzrost powierzchni właściwej i wzrost liczby centrów aktywnych a to jest ściśle powiązane z rodzajem biowęgla. Na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzono że, adsorpcja najszybciej przebiega na biowęglach otrzymanych z łusek słonecznika i wycieków

rzepakowych, a najwolniej na węglach otrzymanych z biomasy drzewnej. Ponadto wykazano, że szybkość adsorpcji jonów, zależy od ich elektroujemności i promienia jonowego.

Procesy adsorpcji były opisywane za pomocą trzech teorii: izoterma Langmuira, izoterma Freundlicha i izoterma Langmuira-Freundlicha. Wykazano, że izoterma Langmuira-Freundlicha najlepiej opisuje adsorpcję jonów na biowęglach, natomiast w przypadku nanocząstek srebra najlepsze dopasowanie daje izoterma Freundlicha. Ponadto film adsorpcyjny utworzony z nanocząstek srebra tworzy skupiska, zaś jony tworzą mono warstwę na powierzchni biowęgla. Z analizy parametru K_R , można stwierdzić że wykorzystywane biowęgla są dobrymi adsorbentami dla jonów srebra i miedzi K_R z zakresu (0,-0,3). Ponadto, jony srebra wykazują większe powinowactwo niż jony miedzi dla badanych biowęgla. Największą adsorpcję jonów wykazywał biowęgiel otrzymany z łusek słonecznika z wyciekami rzepakowymi, a najmniejszą wartość adsorpcji otrzymano dla biowęgla otrzymanego ze zrębków drzewnych.

Ostatnim etapem było badanie wpływu biowęgla na właściwości adsorpcyjne gleby względem jonów miedzi w środowisku wodnym o różnym pH. Rozważano dodatek biowęgla komercyjnego FLUID S.A do gleby piaszczystej i lessowej. Obliczana była wydajność procesu usuwania jonów miedzi w zależności od pH środowiska i ilości dodawanego biowęgla. Dodatek biowęgla ma wpływ na właściwości fizykochemiczne gleby. Zaobserwowano, że wzrost dawki węgla zwiększa powierzchnię właściwą gleby i przyczynia się do zwiększenia wydajności usuwania jonów miedzi. Adsorpcja jonów miedzi na glebie Haplic Luvisol była wyższa niż na glebie Haplic Pozdol. Wzrost pH zawsze powodował zwiększenie adsorpcji jonu miedzi. Proces ten był najbardziej wydajny przy pH=6.5.

Zdecydowanie można stwierdzić, że cel rozprawy doktorskiej został zrealizowany. Przedstawiony problem badawczy jest istotny zarówno z punktu widzenia naukowego jak i ze względu na ochronę środowiska. Należy podkreślić, że obecnie bardzo wiele wysiłku wkładanego jest w ochronę planety oraz eliminowania/usuwania zanieczyszczeń produkowanych w procesach przemysłowych. Obecność metali ciężkich w glebie stanowi istotne zagrożenie dla zdrowia i może powodować różnego rodzaju choroby (np. srebrzyca). Co najważniejsze, długofalowe skutki wynikające z ingerencji człowieka w środowisko naturalne są bardzo trudne do oszacowania. Korporacje zajmujące się szeroko rozumianą produkcją głównie kierują się krótkoterminowym zyskiem finansowym. W związku z tym, te badania zasługują na szczególną

uwagę i należy docenić pomysł Doktorantki, który może przyczynić się do zminimalizowania dalszej degradacji ekosystemu.

Pomimo wszystkich zalet dysertacji jakie przedstawione zostały powyżej, obowiązkiem Recenzenta jest przedstawienie pewnych niedoskonałości pracy. W związku z tym mam następujące uwagi:

1) Charakteryzując właściwości fizykochemiczne adsorbentów (różnego rodzaju biowęgla) bardzo użytecznym parametrem jest porowatość danego materiału. Czy Autorka mogłaby wyjaśnić jaki będzie wpływ rozkładu/rozmiaru porów na proces adsorpcji. Czy były podejmowane próby wyznaczenia rozkładu/objętości/rozmiaru porów w zależności od warunków pirolizy biomasy.

2) s. 6 (streszczenie) – Doktorantka napisała następujące zdanie: „Jony srebra mogły adsorbować się na powierzchni biowęgla zgodnie z pięcioma różnymi mechanizmami...”. Prosiłbym aby Doktorantka wyjaśniła te mechanizmy oraz wytłumaczyła z czym są one związane.

3) s. 22 – W równaniu nr 10 nie ma parametru „n”, który został opisany w tekście. Porównując z pracą P3 wiemy, że jest to związane z faktem, iż parametr o wartości $n=1$ był najczęściej stosowany. To może powodować wyłącznie małe niezrozumienie.

4) s. 47 – Autorka napisała, że „...srebro ulegało redukcji”, natomiast w pracy P4 jest napisane, że się strąca.

Dodatkowo mam jeszcze kilka uwag związanych z tematyką badawczą Doktorantki:

1) Zbadane zostały tylko dwa rodzaje gleby. Rozumiem, że rozpatrywanie większej ilości wymaga dużo większego nakładu czasu, aczkolwiek ustalenie optymalnego stosunku ilości dodawanego biowęgla będzie zależało od rodzaju gleby (pH, składu mineralnego, itd.), mam nadzieję, że tego typu badania będą kontynuowane.

2) Jeżeli dla danej gleby ustalimy najlepszy stosunek biowęgla w celu usuwania zanieczyszczenia metalami ciężkimi to w jaki sposób jesteśmy w stanie przewidzieć w jak długo będzie to funkcjonowało?

3) Jeżeli osiągniemy pojemność sorpcyjną danego biowęgla, to co dalej? Dosypać więcej? Usunąć? (jak?) Prosiłbym o komentarz Doktorantki.

4) Prosiłbym o komentarz w stosunku do pracy W. Płaziński, W. Rudziński, „Kinetyka adsorpcji na granicy faz roztwór/ciało stałe. Znaczenie równań pseudo-first order oraz pseudo-second order”, Wiadomości Chemiczne **65** (2011), 1056-1067. W szczególności proszę się odnieść do ostatniego akapitu ze strony 1061 („Należy w tym miejscu...”).

5) Dlaczego nie były badany wpływ innych biowęgla na rozpatrywane gleby (Tabela 3, strona 36 streszczenia) np. powierzchnia właściwa biowęgla SR5 jest dużo większa niż dla biowęgla komercyjnego (FLUID). W streszczeniu na stronie 69 w punkcie VI zostało stwierdzone, że biowęgla SH5, SR5, WW5, WW4 mogą być przydatne do sekwestracji węgla w środowisku, zgodnie ze standardami rekomendowanymi przez (IBI).

Podsumowując, rozprawa doktorska Pani Agnieszki Tomczyk zatytułowana „*Biowęgla jako adsorbenty miedzi i srebra w układach biowęgiel-metal oraz gleba-biowęgiel-metal*” jest pracą bardzo dobrą, a wyżej wymienione uwagi są głównie związane z chęcią głębszego zrozumienia problemu oraz pewnymi sugestiami, które mogą być przydatne w rozwijaniu dalszych badań Doktorantki. Należy zdecydowanie podkreślić, że do charakterystyki adsorbentów użyto wielu nowoczesnych i dobrze dobranych technik eksperymentalnych (np. FTIR, CHNS, ASA, ASAP). Dorobek Doktorantki również zasługuje na szczególne uznanie.

W oparciu o przedstawioną mi pracę stwierdzam, że rozprawa doktorska pod tytułem „*Biowęgla jako adsorbenty miedzi i srebra w układach biowęgiel-metal oraz gleba-biowęgiel-metal*”, która została napisana przez Panią mgr Agnieszkę Tomczyk pod opieką promotora prof. dr hab. Zofii Sokołowskiej oraz promotora pomocniczego dr Patrycji Boguty, stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego polegającego na opracowaniu metodologii służącej do zwiększenia pojemności adsorpcyjnej metali ciężkich w glebie. W związku z tym rozprawę oceniam pozytywnie i w moim mniemaniu dysertacja spełnia wymagania zawarte w art. 13 ustępu 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym.

Kandydatka posiada ogólną wiedzę teoretyczną jak i praktyczną w dziedzinie nauk chemicznych (chemia) oraz umiejętność prowadzenia pracy naukowej. Wobec tego uważam, że kandydatka powinna być dopuszczona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wojciech Rzyśko



