

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr **Agnieszki Tomczyk** pt.  
"Biowęgle jako adsorbenty miedzi i srebra w układach biowęgiel - metal oraz  
gleba – biowęgiel – metal"

*Recenzja została przygotowana w związku z uchwałą Rady Naukowej Instytutu Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego z dn.22.04.2021r o powierzeniu oceny niniejszej rozprawy doktorskiej oraz pisma Pana prof. dr hab. Cezarego Sławińskiego -Dyrektora Instytutu z dnia 26.04.2021r (RN-431-1/19).*

### OCENA FORMALNA PRACY.

Pani mgr Agnieszka Tomczyk przygotowała rozprawę doktorską zatytułowaną jak powyżej pod opieką naukową Pani prof. dr hab. Zofii Sokołowskiej (promotor) oraz dr hab. Patrycji Boguty (promotor pomocniczy) w Zakładzie Fizykochemii Materiałów Porowatych Instytutu Agrofizyki PAN w Lublinie.

Praca doktorska mgr A. Tomczyk to spójny tematycznie cykl 5 publikacji współautorskich, oraz dwóch rozdziałów monografii, które ukazały się w roku 2019 (1 praca i 1 rozdział w monografii) i w 2020 roku (4 prace i 1 rozdział w monografii). Prace zostały opublikowane w wiodących czasopismach naukowych tj. *Int. J. Molecular Sciences.*; *Rev.Environ.Sci. Biotechnol.*; *Molecules*; *Fuel*, z wysokim impakt faktorem (sumaryczny IF : 20,898 )

Sumaryczna ilość punktów MNiSW dla w/w publikacji wynosi 590.

W publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem, a Jej wkład indywidualny w ich przygotowanie, a wcześniej w realizację badań, polegał głównie na współtworzeniu koncepcji pracy, współudział w projektowaniu części eksperymentalnej studiów, wykonaniu pomiarów kinetyki i adsorpcji równowagowej jonów na próbkach gleb z dodatkiem biowęgli, interpretacji uzyskanych danych, przygotowaniu przeglądu literatury i opracowaniu wyników. Wkład i udział Doktorantki został oszacowany na 75% (4 publikacje) do 80 % (1 publikacja).

Publikacje powyższe składające się na rozprawę doktorską mgr A.Tomczyk, zatytułowaną „Biowęgle jako adsorbenty miedzi i srebra w układach biowęgiel – metal oraz gleba – biowęgiel- metal” zostały poprzedzone zwartą i wyczerpującą Częścią Opisową ( liczy 86 stron) , na którą składają się rozdziały zatytułowane:

Wstęp; - Cel i założenia badawcze rozprawy doktorskiej; - Materiał badawczy i metodyka badań ; - Omówienie wyników przeprowadzonych badań; - Podsumowanie i wnioski; - Bibliografia.

Na końcu Części Opisowej (rozprawy doktorskiej) Doktorantka umieściła teksty publikacji (5 oryginalnych artykułów naukowych w języku angielskim i 2 rozdziałów z monografii w języku polskim). Są to następujące prace:

- P1. Tomczyk A., Sokołowska Z., Boguta P., 2020. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Rev. Environ. Sci. Biotechn.* 19 (1), 191-215.
- P2. Tomczyk A., Sokołowska Z., Boguta P., Szewczuk – Karpisz K., 2020. Comparison of monovalent and divalent ions removal from aqueous solutions using agricultural waste biochars prepared at different temperatures – experimental and model study. *Int.J.Molecular.Sci.* 21, 5851.
- P3. Tomczyk A., Sokołowska Z., Boguta P., 2020. Biomass type effect on biochar surface characteristic and adsorption capacity relative to silver and copper. *Fuel* 278,118168.
- P4. Tomczyk A., Sokołowska Z., Kercheva, M., Dimitrov E., 2020. Purification of aqueous media by biochars: feedstock type effect on silver nanoparticles removal. *Molecules* 25 (12).
- P5. Tomczyk A., Boguta P., Sokołowska Z., 2019. Biochar efficiency in copper removal from Haplic soils. *Int. J. Environ.Sci Technol.* 16 (8), 4899 – 4912.
- R1. . Tomczyk A., Sokołowska Z., Boguta P., 2019. Zastosowanie biowęgla jako sorbenta do usuwania mineralnych i organicznych zanieczyszczeń z wody i gleby. *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce – Ochrona Środowiska.* ISBN 978-83-66139-18-3.
- R2. . Tomczyk A., Sokołowska Z., 2020. Modele kinetyki adsorpcji oraz równowagowej adsorpcji jonów metali ciężkich z roztworów na biowęglach. *Wyd. Nauk. Tygiel.* ISBN 978-83-66489-25-7.

Przedstawiona rozprawa pod względem formalnym nie budzi zastrzeżeń i jest przygotowana z wielką starannością. Poruszone w Części Opisowej dysertacji zagadnienia zostały opracowane przez Doktorantkę bardzo dobrze; stanowią one istotne uzupełnienie treści zawartych w publikacjach, które wynika z konieczności spełnienia wymogów redakcji czasopism naukowych. Cytowane piśmiennictwo, w części umownie nazwanej dla celów recenzji Częścią Opisową rozprawy, liczy 172 pozycje literaturowe. Wybór publikacji przez Autorkę, w tym najbardziej aktualnych – z lat 2019-2020, jest przemyślany, co świadczy o jej dobrej znajomości bogatego piśmiennictwa dotyczącego biowęgla, ich zastosowania w różnych gałęziach nauki oraz gospodarki, a przede wszystkim dotychczasowego stanu wiedzy w tym obszarze.

#### **OCENA MERYTORYCZNA PRACY.**

Problem naukowy jaki postawiła przed sobą Autorka dotyczy biowęgla jako adsorbenta miedzi i srebra w układzie biowęgla-metal oraz gleba – biowęgiel – metal. Celem głównym rozprawy była analiza parametrów i czynników, które wpływają na procesy adsorpcji tych metali oraz oszacowanie możliwości wykorzystania biowęgla o najlepszych właściwościach



do związania na drodze adsorpcji i dezaktywację metali w wybranych glebach mineralnych.

Tematyka badań jest bardzo aktualna z uwagi na dynamicznie rozwijającą się dziedzinę związaną z koniecznością remediacji gleb i wód zanieczyszczonych metalami . Wielofunkcyjność pokrywy glebowej, stosowanie miedzi oraz srebra w formie jonowej a także atomowej ( nanocząstek ) w wielu gałęziach gospodarki (rolnictwo, sadownictwo, warzywnictwo, przemysł opakowań) wykorzystywanie w medycynie oraz farmacji właściwości biobójczych związków srebra i miedzi prowadzi do nadmiernego nagromadzenia się tych metali w środowisku. Zachodzi potrzeba remediacji gleb i wód, w których doszło do ich akumulacji. Liczne badania wykazały, że spośród stosowanych metod, relatywnie szybką, wystarczająco skuteczną i mało kosztowną techniką jest zastosowanie adsorbentów zarówno naturalnych jak i syntetycznych (np. zeolitu, węgla aktywnego, nanożelaza oraz biowęgla). Biorąc pod uwagę powyższe, podjęcie przez Doktorantkę studiów nad procesami adsorpcji miedzi i srebra na biowęglach wytworzonych z biomasy różnego pochodzenia i składu, wytwarzanych w różnej temperaturze oraz wpływ dodatku tych adsorbentów do wybranych gleb mineralnych na adsorpcję tych metali uważam za celowe.

Zasadnicza hipoteza badawcza studiów przeprowadzonych przez Doktorantkę to założenie, że biowęgiel może stanowić adsorbent dla metali, a jego zdolności adsorpcyjne są uwarunkowane rodzajem biomasy użytej do jego wytworzenia oraz temperaturą tego procesu. Ponadto, że przebieg adsorpcji uwarunkowany jest wartością metalu oraz jego formą chemiczną , oraz że biowęgiel polepsza właściwości adsorpcyjne gleby, a jego efektywność w zwiększaniu zdolności adsorpcji jest zależna od składu gleby oraz pH . Studia weryfikujące niniejsze hipotezy zostały poprzedzone wnikliwym przeglądem literatury przedmiotu, a jego wynikiem jest publikacja P1, w której znalazły się 220 pozycje piśmiennictwa.

Metodyka badań nie budzi zastrzeżeń merytorycznych. Wybór narzędzi badawczych przez Doktorantkę zarówno w części eksperymentalnej badań (m.in. oznaczenie powierzchni właściwej, objętości i średniego promienia mikroporów metodą adsorpcji/desorpcji azotu z wykorzystaniem analizatora ASAP oraz metodą adsorpcji/desorpcji pary wodnej, oznaczenie ilości grup karboksylowych, fenolowych i laktonowych, analiza stężenia jonów niezaadsorbowanych metodą AAS lub UV VIS , badania SEM powierzchni biowęgla) jak i wykorzystanych przy analizie wyników ( m.in. zastosowanie modeli i równań do opisu procesu kinetyki adsorpcji metali w tym równania izotermy Langmuira, izotermy Freundlicha, izotermy Langmuira-Freundlicha, izotermy Dubinina-Raduszkiewicza ) był właściwy, co wcześniej było poddane ocenie przez recenzentów powołanych przez redakcję czasopism, w których opublikowano prace P1-P5 oraz R1 i R2.

W badaniach przeprowadzonych przez Doktorantkę wyróżnić można dwa etapy. Pierwszy to szeroko zakrojone studia nad wpływem rodzaju biomasy oraz temperatury pirolizy na właściwości adsorpcyjne biowęgla w stosunku do jonów miedzi i srebra oraz nanocząstek srebra w układzie biowęgiel – metal. Doktorantka przebadła 16 różnych biowęgla wytworzonych z biomasy różnego pochodzenia i składu (łuski słonecznika, łuski



słonecznika i wyłoki z rzepaku , zrębki drzew iglastych, zrębki drzewa *Paulownia elongata*, łoży winogronowe oraz tytoń) które były poddane pirolizie w różnych temperaturach ( 300, 400, 500 i 600 stopni C). Ponadto, badano także biowęgiel komercyjny, pozyskiwany na drodze pirolizy prowadzonej w temperaturze 650 st C . Przeprowadzone studia były niezbędne z uwagi na dużą zależność pomiędzy technologią produkcji i pochodzeniem surowca (biomasy) a właściwościami adsorpcyjnymi biowęgla, celem wyłonienia najbardziej efektywnego adsorbenta do dalszych badań.

. Najistotniejsze parametry determinujące zdolności adsorpcyjne, które wyznaczyła Pani mgr A. Tomczyk dla badanych biowęgli to wielkość powierzchni właściwej, średni promień mikroporów , objętość mikroporów , ilość kwasowych grup funkcyjnych, wielkość zmiennego ładunku powierzchniowego, oraz skład elementarny. W oparciu o widma FTIR Doktorantka przeprowadziła także analizę struktury chemicznej biowęgli. Zostały one również scharakteryzowane pod kątem właściwości fizykochemicznych (pH, zawartości popiołu, gęstości właściwej, zawartości węgla organicznego i całkowitego). Uzyskane dane pozwoliły Autorce na porównanie parametrów biowęgli i ocenę ich przydatności jako materiału dodawanego do gleb, zwiększającego zdolności adsorpcyjne w stosunku do metali.

Drugi etap prac eksperymentalnych był związany z wykorzystaniem wybranego biowęgla jako dodatku/modyfikatora do gleb zanieczyszczonych metalami . Badania zostały przeprowadzone na próbkach dwóch typów gleb. Dobór przez Doktorantkę gleb do eksperymentu (*Haplic Luvisol* oraz *Haplic Podzol*) był właściwy i w pełni uzasadniony, jako że te dwa typy glebowe (gleby płowe i bielcowe wg tradycyjnego nazewnictwa) przeważają w pokrywie glebowej Polski, a ich uziarnienie i zasobność w próchnicę, a tym samym właściwości buforowe w stosunku do zanieczyszczeń, jakimi są metale, są zróżnicowane. Wyniki studiów nad efektywnością biowęgla wytworzonego ze zrębków drewna w temperaturze 650 st. C (o potencjalnie najbardziej korzystnych właściwościach ) umożliwiły wykazanie możliwości zastosowania tego materiału do „unieruchomienia” (dekontaminacji jak pisze Doktorantka) na drodze adsorpcji w/w metali w glebach.

Autorka wykazała, że na proces adsorpcji metali wpływ mają, poza specyficznymi właściwościami tychże biowęgli, także wartościowość metalu oraz jego forma (jonowa lub metaliczna, w przypadku nanocząstek).

. Do mocnych stron dysertacji należy w mojej opinii analiza kinetyki adsorpcji i adsorpcji równowagowej miedzi i srebra na biowęglach (publikacje P2 i P4) w oparciu o krzywe kinetyczne . Autorka wykazała, że czas ustalania się równowagi adsorpcji dla badanych metali jest podobny , natomiast inny jest mechanizm ustalania się równowagi adsorpcyjnej w układzie biowęgiel - jony badanych metali, a inny w przypadku nanocząstek srebra adsorbowanych na biowęglach. Dane eksperymentalne Doktorantka opisała trzema modelami adsorpcji : modelem pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu i modelem dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Podjęła też próbę ilościowego oszacowania przebiegu procesu adsorpcji, w tym czasu trwania trzech wyodrębnionych etapów wiązania metali. Są one zróżnicowane dla badanych metali, a mechanizm adsorpcji stanowi

najprawdopodobniej kombinację procesów przenoszenia masy i dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej przez makro i mikropory adsorbenta.

Wyznaczone eksperymentalnie izotermy adsorpcji równowagowej zostały dopasowane do teoretycznych izoterm adsorpcji ; stwierdzono, że adsorpcja równowagowa jonów miedzi i srebra na biowęglach była najlepiej opisywana izotermą Langmuira-Freundlicha, natomiast nanocząstki srebra adsorbowane na biowęglach - izotermą Freundlicha. Ponadto Autorka udowodniła, że nanocząstki srebra adsorbują się na biowęglach tworząc agregaty, natomiast jony srebra tworzą monowarstwę.

Analogiczne, szczegółowe studia obejmowały układy bardziej złożone, tj. gleba – biowęgiel – metal. W publikacji P5 zostały przedstawione wyniki dla gleb wzbogaconych różnymi dawkami biowęgla . Doktorantka wyznaczyła eksperymentalne krzywe kinetyki adsorpcji i wykazała, że równanie Ritchiego najlepiej opisuje uzyskane dane doświadczalne.

Wyniki adsorpcji równowagowej posłużyły do obliczenia wydajności „usuwania” jonów miedzi, przy czym wydajność ta rosła wraz ze wzrostem pH układu z 74% ( przy pH 3) do 98% (przy pH 6,5) przy 0,1% dodatku biowęgla do gleby.

Istotne dla celów użytkowych rezultaty przeprowadzonych studiów to fakt, że gleby wykazywały większą zdolność do adsorpcji badanych metali po wzbogaceniu ich w biowęgiel, a ich zdolność adsorpcyjna zależała od parametrów fizykochemicznych biowęgla i rosła wraz ze wzrostem pH układu.

Z obowiązku recenzenta przedstawiam nieliczne uchybienia i błędy edytorskie w Części Opisowej rozprawy.

- Charakterystyka gleb, która dotyczy wielkości powierzchni właściwej, objętości i średniego promienia mikroporów odwołuje się do Tabeli 2, podczas gdy dane te zebrane są głównie w Tabeli 3.
- Wielkość promieni jonowych miedzi i srebra - podaje Autorka w różnych jednostkach – raz w nanometrach (s.52) , a następnie w Angstromach ( s.58).
- W Podsumowaniu i Wnioskach można byłoby pominąć początkowy akapit, który jest zbieżny z danymi przedstawionymi we wstępie.
- W rozdziale 4.3 Autorka objaśnia parametry izotermy obliczone w oparciu o model Langmuira-Freundlicha i podaje że " .. wartości stałej  $K_{LF}$  były ...niższe dla *Haplic Podzol* w porównaniu z *Haplic Luvisol*, co było związane z wyższą zawartością węgla organicznego oraz zawartością frakcji pyłu i iłu w glebie *Haplic Podzol*." Nie jest to zgodne z zestawionymi wynikami w Tabeli 2 dla tych gleb .
- Pewien niedosyt budzi tylko jeden wniosek w Podsumowaniu rozprawy, opisujący wpływ dodatku biowęgla na zdolności adsorpcyjne gleby, a przecież wyniki uzyskane w trakcie badań i opublikowane niosą ze sobą kilka nowych informacji. Tutaj prosiłabym o wyjaśnienie potraktowanych lakonicznie wyników badań w układzie gleba-biowęgiel-metal w trakcie dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Powyższe uwagi dotyczą drobnych usterek edytorskich lub stylistycznych i nie mają wpływu na moją wysoką ocenę rozprawy doktorskiej.

Reasumując, mgr A. Tomczyk w swojej dysertacji przeprowadziła wyczerpującą analizę właściwości powierzchniowych 16 biowęgli, porównała wielkość adsorpcji jonów (Cu i Ag) oraz nanocząsteczek (Ag) na biowęglach oraz wyznaczyła dla wybranego biowęgla o potencjalnie dużych zdolnościach adsorpcji efektywność jego działania jako komponentu zwiększającego adsorpcję jonów miedzi w glebie płowej (*Haplic Luvisol*) oraz bielicowej (*Haplic Podzol*), przy różnych jego dawkach (0%, 0,01%, 0,05% i 0,1%) i różnym pH (3; 5 oraz 6,5).

Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione wcześniej przesłanki, stwierdzam, że Doktorantka wykazała się umiejętnością prowadzenia samodzielnej pracy naukowej, wnikliwością, starannością i dokładnością w trakcie realizacji części eksperymentalnej badań oraz właściwą i wyważoną interpretacją wyników z wykorzystaniem danych literaturowych, co umożliwiło weryfikację postawionych hipotez badawczych. Należy podkreślić, że wyniki badań są istotne zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i utylitarnego.

Uważam, że oceniana rozprawa doktorska reprezentuje wysoki poziom naukowy i stanowi oryginalny wkład w badania nad mechanizmem adsorpcji metali na powierzchni biowęgla uzyskanych na drodze pirolizy biomasy różnego pochodzenia i składu oraz wykorzystania tych adsorbentów do remediacji zanieczyszczonych gleb.

### **Wniosek końcowy**

Stwierdzam, że rozprawa Pani magister Agnieszki Tomczyk pt. „Biowęgle jako adsorbenty miedzi i srebra w układach biowęgiel - metal oraz gleba – biowęgiel – metal” spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim (art.13 Ust.1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jedn. Dz.U. z 2017 roku, poz. 1789).

W związku z powyższym, wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Agrofizyki PAN w Lublinie o dopuszczenie Pani mgr A. Tomczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową przeprowadzonych studiów oraz znaczenie praktyczne uzyskanych wyników badań, wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Agrofizyki PAN o wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej.

---

