

## Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Przemysława Strachowskiego nt. „Magnetyczne kompozytowe materiały węglowe dedykowane do usuwania związków organicznych i jonów metali ciężkich”

Obserwowany wzrost stopnia zanieczyszczenia wód towarzyszący uprzemysłowieniu oraz intensywnemu rozwojowi rolnictwa i związanemu z tym rosnącemu zużyciu nawozów sztucznych i środków ochrony roślin stwarza konieczność poszukiwania skutecznych metod usuwania polutantów organicznych jak i nieorganicznych. Szczególna rola przypada tu procesom adsorpcji z wykorzystaniem węgla aktywnych. Znajdują one zastosowanie zarówno w oczyszczaniu ścieków, jak i uzdatnianiu wody do celów spożywczych. Inny obszar ich zastosowania to różne gałęzie przemysłu, m.in. przemysł chemiczny, spożywczy, farmaceutyczny. Najważniejsze zalety tych adsorbentów to możliwość ich wytwarzania z łatwo dostępnych surowców, duży wybór postaci (granulowane – ziarnowe i formowane, pyliste, włókniste, monolityczne), duże powierzchnie właściwe ( $1000-1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) węgla dostępnych komercyjnie zapewniające duże pojemności sorpcyjne. Do ich istotnych zalet należy także zdolność usuwania szerokiego spektrum zanieczyszczeń, takich jak jony metali ciężkich, czy związki organiczne o niewielkich, a także dość dużych masach cząsteczkowych. Początkowo, prowadzone prace badawcze przez wiele lat ukierunkowane były głównie na poszukiwanie adsorbentów węglowych o coraz wyższych pojemnościach adsorpcyjnych. Z czasem zaczęto zwracać uwagę także na kinetykę procesu, czy możliwość regeneracji adsorbentów. Dalszy kierunek badań to materiały wykazujące selektywność w stosunku do określonych adsorbatów czy grup adsorbatów. Doprowadziło to do opracowania adsorbentów kompozytowych o poszerzonych możliwościach adsorpcyjnych dzięki synergicznemu działaniu kilku trwale połączonych komponentów materiału. Proces adsorpcji z roztworu może być prowadzony dwiema metodami: ciągłą - w nieruchomej warstwie adsorbentu granulowanego lub periodyczną – w zawiesinie adsorbentu pylistego. Każda z tych metod ma określone zalety, ale też i wady. Wynikają one z różnic: w czasie kontaktu materiału z

oczyszczanym medium oraz w jego dostępie do powierzchni adsorbentu. Odpowiedzią na powyższe problemy okazały się adsorbenty kompozytowe, w których jednym z komponentów jest faza magnetyczna, nadająca materiałowi mobilność w polu magnetycznym, co znacznie ułatwia jego separację po zakończonym procesie. W tego typu materiałach aktywną adsorpcyjnie matrycą są powszechnie stosowane adsorbenty, takie jak węgiel aktywny (także inne materiały węglowe), żywice jonowymiennicze czy zeolity. Natomiast unieruchomiona w matrycy faza magnetyczna to najczęściej żelazo, kobalt, nikiel, ferryty czy stopy metali. Bogata literatura dotycząca tej tematyki świadczy o ciągle niesłabnącym zainteresowaniu kompozytowymi adsorbentami magnetycznymi. Wskazuje też na pozostające nadal do wyjaśnienia zagadnienia w obrębie tej tematyki.

Recenzowana praca mieści się w tym nurcie. Jej celem było zaprojektowanie i optymalizacja warunków syntezy kompozytowych adsorbentów magnetycznych dedykowanych do adsorpcji związków organicznych oraz jonów metali ciężkich z roztworów wodnych. Jako aktywne adsorpcyjne matryce tych kompozytów zostały zastosowane: aktywowane karbonizaty na bazie sacharozy, glukozy, odpadowego poli(tereftalanu) etylenu oraz karbonizaty kserożelu rezorcynowo-furfuralowego - z przeznaczeniem do adsorpcji fenolu i jego chlorowych pochodnych. Natomiast matryce na bazie kserożelu rezorcynowo-2-tiofenokarboaldehydowego oraz usieciowanego kopolimeru styren-diwinylbenzen - z przeznaczeniem do adsorpcji jonów Cu(II) i Fe(III).

Ogólnie można stwierdzić, że podjęte w recenzowanej pracy zagadnienia odznaczają się oryginalnością na tle opublikowanych dotąd w literaturze dokonań. Rozprawa obejmuje 294 strony. Mgr Przemysław Strachowski podzielił ją na poprzedzone *Wstępem* trzy główne części: *Część teoretyczną*, *Część eksperymentalną* i *Bibliografię*. Pracę kończy *Spis prac Autora opublikowanych w trakcie realizacji pracy doktorskiej*. Rozpoczynający rozprawę *Wstęp* jest bardzo obszerny (4 strony) i zawiera 28 pozycji cytowanej literatury. Obejmuje cel pracy oraz zakres planowanych badań.

Licząc 93 strony *Część teoretyczną* mgr Przemysław Strachowski podzielił na siedem rozdziałów: dwa poświęcone adsorpcji, dalsze dwa - adsorbentom i trzy ostatnie magnetyzmowi/magnetycznym adsorbentom. Rozdział 1. poświęcony jest różnym aspektom adsorpcji równowagowej. Kolejno omówione są teoretyczne podstawy adsorpcji w układzie ciało stałe-ciecz, klasyfikacja i modele izoterm adsorpcji, wpływ temperatury i pH na efektywność adsorpcji i na koniec reguła Traubego - adsorpcja związków organicznych. W



znacznie krótszym drugim rozdziale omówiona jest kinetyka adsorpcji: czynniki odpowiadające za szybkość procesu adsorpcji i matematyczny opis kinetyki adsorpcji. Rozdział 3. poświęcony jest głównym rodzajom adsorbentów: węglowi aktywnemu, innym adsorbentom węglowym, adsorbentom niewęglowym oraz organicznym i węglowym ksero- i aerożelom. W dalszym rozdziale przedstawione są metody analizy fizykochemicznej adsorbentów. W ostatnich trzech rozdziałach (5-7) kolejno omówiony jest magnetyzm – podstawowe informacje, magnetyczne adsorbenty kompozytowe i magnetyczne nanokapsułki węglowe. Część teoretyczna oparta jest na 188 pozycjach cytowanej literatury. Omawiane w niej zagadnienia, ich wybór i kolejność tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowaną przeprowadzone w pracy badania oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników. Cytowana w tej części pracy literatura pozwoliła Autorowi przedstawić aktualny stan wiedzy na temat zawarty w tytule rozprawy. Ok. 60% cytowanych prac pochodzi z ostatnich 5 lat.

Dalej następuje *Część eksperymentalna* pracy. Najpierw w krótkim (1 str.) rozdziale przedstawiona jest idea magnetycznych adsorbentów kompozytowych. Dalsze trzy rozdziały poświęcone są kompozytom magnetycznym: na bazie sacharozy i glukozy aktywowanych KOH i  $ZnCl_2$ , odpadowego poli(tereftalanu) etylenu też aktywowanego KOH i  $ZnCl_2$ , a następnie na bazie tych samych trzech prekursorów aktywowanych  $CO_2$ . Kolejny rozdział poświęcony jest magnetycznym kompozytom na bazie skarbonizowanych kserożeli rezorcynowo-furfuralowych. Tematem następnego rozdziału jest termodynamika adsorpcji na wybranych kompozytach magnetycznych (na bazie sacharozy i glukozy oraz poli(tereftalanu) etylenu). Dalsze dwa rozdziały (14 i 15) są poświęcone magnetycznym kompozytom organicznym odpowiednio na bazie kserozelu rezorcynowo-2-tiofenokarboaldehydowego i usieciowanego kopolimeru styren-diwinylbenzen.

Układ tej części pracy jest klarowny, w rozdziałach 9-12 oraz 14 i 15 kolejno omawiane są odpowiednie zagadnienia:

- synteza magnetycznych adsorbentów kompozytowych (ocena wpływu warunków procesu – użytej ilości magnetycznych nanokapsulek węglowych, rodzaju i ilości aktywatora, temperatury),
- badanie właściwości fizykochemicznych magnetycznych adsorbentów kompozytowych (użyte metody to: termogravimetria - zawartość żelaza, widma Ramana, dyfraktografia rentgenowska proszkowa, niskotemperaturowa adsorpcja azotu, mikrografia SEM, TEM, namagnesowanie nasycenia, pole koercji, pętle histerezy magnetycznej, w rozdz. 14 także

zobojętnianie powierzchniowych grup kwasowych, pH(PZC), widma IR),

- badanie właściwości adsorpcyjnych (izotermy adsorpcji fenolu, 2-chlorofenolu, 4-chlorofenolu – rozdz. 9-12, jonów Cu(II) – rozdz. 14, Fe(III) – rozdz. 14 i 15, opis równowag z użyciem izotermy Langmuira i/lub Freundlicha, opis kinetyki z użyciem modelu pseudo-drugiego rzędu, dyfuzji wewnątrzziarnowej, pojemność adsorpcyjna po trzech cyklach adsorpcji i regeneracji),

- badanie odporności korozyjnej kompozytów (działanie roztworami 1 i 5 M HCl w temp. pokojowej i wrzenia). W wielu rozdziałach uzyskane wyniki były konfrontowane z danymi literaturowymi.

Oceniając część eksperymentalną pracy można stwierdzić, że przeprowadzone syntezy i badania otrzymanych materiałów wymagały zrealizowania dobrze zaplanowanego i bardzo obszernego programu badawczego. Zastosowana została szeroka gama metod badawczych. Wyniki zostały zaprezentowane na 116 rysunkach i w 45 tabelach.

Ostatni rozdział to *Wnioski końcowe*. Na podstawie otrzymanych wyników zostało stwierdzone, że wszystkie główne cele pracy zostały osiągnięte. Otrzymane kompozyty na podstawie wyników przeprowadzonych badań adsorpcyjnych i porównania ich z dostępnymi danymi literaturowymi można sklasyfikować jako efektywne adsorbenty. Zostało wykazane, że potencjał adsorpcyjny otrzymanych materiałów najsilniej zależał od rodzaju zastosowanej matrycy oraz od zawartości wypełniacza (magnetycznych nanokapsulek węglowych). Istotną ich zaletą była też wysoka stabilność chemiczna i mechaniczna. Różnorodność użytych substratów i szeroki zakres stosowanych warunków podczas projektowania i otrzymywania magnetycznych kompozytowych materiałów węglowych stanowi dobrą podstawę do dalszego rozwoju tego typu adsorbentów i pozwoli uniknąć przy tym przypadkowości.

Lektura pracy nasuwa kilka uwag. Rozpoczynający pracę *Wstęp* (dość obszerny, z 28 cytowanymi pozycjami literaturowymi) zawiera krótko sformułowany cel pracy umieszczony w połowie tekstu. Za to bardzo obszernie omówiony jest zakres przeprowadzonych w pracy badań. Czy nie lepiej było cel pracy wyeksponować, nawet dając podtytuł.

W przypadku *Wniosek końcowych* można stwierdzić, że jest to obszerne omówienie wyników, natomiast brakuje kilku wypunktowanych wniosków.

W Bibliografii obejmującej aż 272 pozycje można było zacytować obszerne (180 str.) monograficzne opracowanie L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, in Chemistry and Physics of Carbon, Ed. by



L.R. Radovic, Vol. 27, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel 2001. Byłoby to dobre uzupełnienie do cytowanej [38] Adsorpcji na węglu aktywnym, R.C. Bansala i M. Goyal.

Tabela 59 jest zatytułowana „Stałe szybkości pseudo-drugiego rzędu dla adsorpcji jonów Cu(II) i Fe(III) na materiałach...”, a tymczasem badana była kinetyka adsorpcji tylko jonów Fe(III).

W podrozdziale 2.1 (str. 38-41) sześciokrotnie użyty jest błędny termin dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa zamiast wewnątrzcząstkowa (wewnątrzziarnowa). Ten ostatni termin użyty jest tylko raz (str. 39). W tekście omawiany jest model *intraparticle diffusion* Webera i Morrisa z podaniem stosownej zależności i zacytowaniem pracy [79].

Na rys. 94 jest przedstawionych pięć zdjęć TEM (a-e), tymczasem w podpisie opisane są tylko cztery zdjęcia (a-d).

Na str. 160, 8 w. od dołu: „...kompozyt magnetyczny węgla aktywnego...”, dalej 6 w. od dołu „...granulowanego, komercyjnego węgla aktywnego...”, także rys. 83; szkoda, że nie jest podane jaki to węgiel, z jakiego prekursora, od jakiego producenta, jaki typ, jakie ma parametry struktury porowatej? Czy w tab. 32 jest dalej mowa o tym samym węglu aktywnym? A czy w tabeli 34 (pochodzący z cytowanej pozycji literaturowej [41]) to również ten sam co wcześniej komercyjny węgiel aktywny?

Podpis pod rys. 141 jest niewłaściwy, na rysunku są przedstawione dyfraktogramy proszkowe.

Tabela 59 jest nieprawidłowo zatytułowana: „Stałe szybkości pseudo-drugiego rzędu dla adsorpcji jonów Cu(II) i Fe(III) na materiałach...”, tymczasem w rozdziale 15 w ogóle nie była badana adsorpcja jonów Cu(II).

W przypadku wyników badań termogravimetrycznych występujących w pięciu rozdziałach informacje na temat warunków procesu są bardzo różne, np.: - rys. 54 - proces prowadzono w atmosferze tlenowo azotowej w stosunku objętościowym 1:20; rys. 85 – podano jedynie „...krzywe termogravimetryczne (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) kompozytów... bez informacji o proporcji tych gazów; rys. 106, 116, 139 – w ogóle brakuje informacji o atmosferze gazowej; natomiast rys. 158 - ...Krzywe TGA (azot)...; rys. 159 - ... Krzywe TGA (tlen)... znowu zawierają pełną informację o zastosowanej atmosferze gazowej.

Powyższe uwagi nie wpływają na całkowicie pozytywną ocenę całości opiniowanej pracy.

Podsumowując uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska całkowicie spełnia warunki określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i

tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami). Autor jasno określił zagadnienia naukowe, które stanowiły cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja znacząco poszerzają dotychczasowy stan wiedzy w dziedzinie preparatyki i stosowania magnetycznych adsorbentów kompozytowych. Na podkreślenie zasługuje dobre zaplanowanie i zrealizowanie bardzo obszernego programu badawczego. Zwracam się więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr Przemysława Strachowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



*Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski*