

Lublin, 09.04.2019 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana magistra Michała Marciniaka
pt. „Wpływ utleniania na właściwości fizykochemiczne oraz sorpcyjne
uporządkowanych węgla mezoporowatych”.

Praca została wykonana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Roberta Pietrzaka (promotor) oraz Pani dr Joanny Gościańskiej (promotor pomocniczy) i przedstawiona Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Ciągły postęp technologiczny powoduje, że do wód wprowadzane są różne niebezpieczne substancje, które niejednokrotnie nie podlegają rozkładowi mikrobiologicznemu. Należą do nich między innymi nieorganiczne związki azotu i fosforu, cała gama substancji organicznych (takich jak barwniki, pestycydy, węglowodory aromatyczne i alifatyczne, fenole, surfaktanty) oraz metale ciężkie. Wśród nich szczególnie groźną grupę zanieczyszczeń wody stanowią substancje toksyczne o udowodnionych właściwościach rakotwórczych lub mutagennych. Chodzi tu przede wszystkim o związki organohalogenowe, organofosforowe, cynoorganiczne, cyjanki, metale ciężkie oraz środki ochrony roślin. Co więcej, rozwój cywilizacyjny skutkuje powstawaniem nowych rodzajów zanieczyszczeń, które przedostają się do wód powierzchniowych. Dotyczy to głównie substancji farmakologicznych, takich jak antybiotyki, niesteroidowe leki przeciwzapalne oraz hormony.

Z drugiej strony wymagania co do jakości wody przeznaczonej do picia i na cele przemysłowe stale rosną, co wymusza poszukiwanie bardziej skutecznych metod oczyszczania ścieków. Obejmują one przede wszystkim następujące procesy: koagulację i flokulację, flotację, wymianę jonową, procesy membranowe, reakcje redoks oraz adsorpcję. Ostatni z wymienionych procesów wykorzystujący różnego rodzaju ciała stałe (np.: żele krzemionkowe, zeolity, tlenki metali, substancje polimerowe, węgle aktywne) znalazł szerokie zastosowanie w usuwaniu wielu niepożądanych i toksycznych związków, a w szczególności tych odpornych na działanie mikroorganizmów. Spośród szerokiej

gamy adsorbentów dużą popularnością cieszą się porowate materiały węglowe, co wynika głównie z ich unikatowych właściwości fizykochemicznych. Należą do nich przede wszystkim: silnie rozwinięta powierzchnia właściwa, duża całkowita objętość porów, łatwość regeneracji oraz możliwość kontrolowania wielkości parametrów teksturalnych poprzez dobór warunków ich syntezy.

Tematyka badawcza rozprawy doktorskiej Pana magistra Michała Marciniaka bardzo dobrze wpisuje się we wspomniany powyżej nurt poszukiwania nowych, jeszcze bardziej skutecznych adsorbentów zanieczyszczeń występujących w fazie ciekłej. Jej głównym celem była synteza uporządkowanych węgla mezoporowatych metodami twardego i miękkiego odwzorowania, a następnie modyfikacja ich właściwości powierzchniowych poprzez utlenianie kwasem azotowym(V) oraz nadtlenodisiarczaniem diamonu. Uzyskane w ten sposób adsorbenty zawierające tlenowe grupy funkcyjne o charakterze kwasowym zostały użyte w procesie adsorpcji z roztworu wodnego wybranych barwników zasadowych (auraminy O i rodaminy B) oraz jonów metali ciężkich (Ni(II) i Co(II)). W trakcie pracy eksperymentalnej Autor badał wpływ temperatury oraz czasu utleniania, a także rodzaju i stężenia czynnika utleniającego na stopień modyfikacji powierzchni węgla mezoporowatych.

Recenzowana rozprawa ma formę spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych z listy Filadelfijskiego Instytutu Informacji Naukowej. Oparta jest na czterech oryginalnych pracach, które ukazały się w *Journal of Materials Science*, *Adsorption*, *Przemysł Chemiczny* i *Journal of Molecular Liquids*. Sumaryczny współczynnik wpływu (*Impact Factor*) tych publikacji, według danych podanych przez Autora, wynosi 9,73, co daje średni IF przypadający na jedną pracę równy 2,43. Teksty publikacji naukowych wchodzące w skład rozprawy doktorskiej zostały zamieszczone na końcu ocenianej pracy i poprzedzone oświadczeniami współautorów dotyczących ich procentowego udziału w poszczególnych artykułach. Nie załączono jednak stosownego oświadczenia Doktoranta. O ile Jego udział procentowy można łatwo wyliczyć na podstawie dostępnych danych (wynosi on odpowiednio w pracach: D1 – 70%, D2 – 30%, D3 – 80% i D4 – 65%), to charakter tego udziału jest już niewiadomy. Poza tym w pracy D2 Doktorant nie ma wiodącego udziału spośród wszystkich Autorów.

Rozprawa doktorska Pana magistra Michała Marciniaka liczy 94 strony, z czego na część opisową poprzedzającą teksty publikacji składa się 61 stron. Wyróżnić w niej można



następujące rozdziały: *Życiorys naukowy, Wstęp, Lista publikacji, Konferencje naukowe, Część literaturowa, Omówienie prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, Omówienie pracy wysłanej do recenzji, Podsumowanie, Literatura oraz Streszczenie rozprawy doktorskiej* (także w języku angielskim). We *Wstępie* Autor trafnie uzasadnił wybór tematyki badawczej, a także sprecyzował dokładnie cel swojej pracy.

Licząca 13 stron *Część literaturowa* zawiera klasyfikację materiałów węglowych, charakterystykę syntezy uporządkowanych węgla mezoporowatych metodami miękkiego i twardego odwzorowania, opis stosowanych modyfikacji powierzchni tych materiałów, a także ich wykorzystanie w procesach adsorpcji barwników i jonów metali ciężkich z roztworów wodnych. Ten fragment pracy napisany jest w sposób logiczny i spójny, co świadczy o szerokiej wiedzy Pana magistra Michała Marciniaka z tej dziedziny. *Część literaturowa* oparta jest na 64 pozycjach bibliograficznych. W większości są to doniesienia z ostatnich lat, co wskazuje na dużą aktualność problemu badawczego, jaki został zdefiniowany i rozwiązany przez Autora w toku przeprowadzonych eksperymentów. Mam jednak pewne drobne uwagi i sugestie dotyczące tej części rozprawy. Według obowiązującej obecnie nomenklatury poprawna jest nazwa „nadtlenodisiarczan diamonu”, zamiast używanej przez Autora nazwy „nadsiarczan amonu”. Doktorant stosuje wiele skrótów, których znaczenie pozostaje bardzo często niewyjaśnione w tekście. Zdaję sobie sprawę, że niejednokrotnie są to oznaczenia powszechnie używane, niemniej jednak ich znaczenie powinno być jasno zdefiniowane w opracowaniu takim jak rozprawa doktorska. Dobrym rozwiązaniem byłoby zamieszczenie spisu tych skrótów w oddzielnym rozdziale. Ponadto, zauważyłam niekonsekwencję w stosowaniu jednostek - zamiennie używane są „M” i „mol/dm³” (dotyczy to całej pracy). Zapis ten powinien być ujednolicony. Podobna niekonsekwencja dotyczy nomenklatury polimerów, np. „tlenek polibutylenu” i „poli(tlenek etylenu)” – według obecnie obowiązujących zasad poprawna jest ta druga forma zapisu. Co więcej, tytuły rozdziałów 2.1 i 2.2 w *Spisie treści* nie są identyczne z tymi tytułami w tekście. Autor ma również tendencję do stosowania niewłaściwego szyku w określeniach typu „uporządkowanych mezoporowatych węgli” (powinno być „uporządkowanych węgla mezoporowatych”), czy „wygenerowanych tlenowych ugrupowań” (powinno być „wygenerowanych ugrupowań tlenowych”), co wynika z ich dosłownego tłumaczenia z języka angielskiego. Przytaczane



metody Hummera, Boehma, czy też modele Langmuira oraz Freundlicha powinny być opatrzone odpowiednimi odnośnikami literaturowymi.

Prezentację i dyskusję wyników badań podzielono na trzy części dotyczące omówienia wpływu warunków utleniania i rodzaju zastosowanego czynnika utleniającego na parametry teksturalne uzyskanych węgli mezoporowatych oraz ilość utworzonych grup tlenowych na ich powierzchni, a także scharakteryzowania właściwości adsorpcyjnych tych materiałów węglowych w odniesieniu do barwnika o charakterze zasadowym (auraminy O) oraz dwóch jonów metali ciężkich, mianowicie Co(II) i Ni(II). Do otrzymania uporządkowanych węgli mezoporowatych metodą twardego odwzorowania zastosowano mezoporowatą krzemionkę KIT-6 o regularnej strukturze porów, natomiast w metodzie miękkiego odwzorowania zastosowano kopolimer triblokowy – Pluronic F127. W przypadku pierwszej metody w roli prekursora węglowego użyto sacharozę, natomiast w przypadku drugiej techniki – rezorcynę w połączeniu z formaldehydem. W kolejnym etapie dokonano funkcjonalizacji powierzchni uzyskanych węgli mezoporowatych przy użyciu kwasu azotowego(V) oraz nadtlenodisiarczynu diamonu, stosując różne stężenia czynnika utleniającego oraz prowadząc proces utleniania w różnych temperaturach i różnym czasie.

Oddzielny rozdział poświęcono przedstawieniu i dyskusji wyników badań, które nie zostały jeszcze opublikowane (praca została przesłana do recenzji). Dotyczą one syntezy, funkcjonalizacji i właściwości sorpcyjnych (w stosunku do barwnika rodaminy B) węgla uzyskanego na bazie mezoporowatej krzemionki SBA-15 (o strukturze heksagonalnej) jako matrycy stałej i sacharozy jako prekursora węglowego.

Uzyskane materiały węglowe scharakteryzowano stosując następujące techniki i metody: niskotemperaturową adsorpcję-desorpcję azotu, transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), dyfrakcję rentgenowską (XRD), spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), termogravimetrię (TG) i termogravimetrię różnicową (DTG), miareczkowanie metodą Boehma, spektrofotometrię UV-VIS, absorpcyjną spektroskopię atomową (AAS) oraz mikroelektroforezę.

W rozdziale *Podsumowanie* poprawnie sformułowano najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych doświadczeń. Końcowe fragmenty części opisowej zawierają spis cytowanej literatury oraz streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim i angielskim.



Przedstawiony przez Pana magistra Michała Marciniaka materiał doświadczalny i dyskusja uzyskanych wyników wnosi znaczący element nowości naukowej w obecnym stanie wiedzy, a przeprowadzone badania odznaczają się oryginalnością i mają duży potencjał w aspekcie ich zastosowania w praktyce. Jest to niezwykle istotne z punktu widzenia stale rosnącego zapotrzebowania na nowe rozwiązania przyjazne środowisku naturalnemu, co skłania do opracowywania bardziej ekologicznych i efektywnych metod separacji. Wszystkie postawione cele pracy zostały poprawnie i w pełni zrealizowane. Za najważniejsze i najbardziej wartościowe osiągnięcia rozprawy uważam:

- 1) opracowanie syntezy nowych uporządkowanych węgli mezoporowatych metodami twardego i miękkiego odwzorowania oraz wykazanie, że ta pierwsza technika daje lepsze rezultaty w odniesieniu do wielkości parametrów teksturalnych ciała stałego,
- 2) wykazanie skuteczności kwasu azotowego(V) oraz nadtlenodisiarczanu diamonu w funkcjonalizacji powierzchni węgla mezoporowatych, przejawiającej się wytworzeniem grup funkcyjnych o charakterze kwasowym,
- 3) zdefiniowanie najbardziej korzystnych warunków procesu utleniania (rodzaju i stężenia użytego czynnika utleniającego, a także czasu i temperatury utleniania) prowadzących do wytworzenia największej ilości tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni materiału węglowego,
- 4) wykazanie wzrostu efektywności usuwania auraminy O oraz jonów Ni(II) i Co(II) z roztworów wodnych przy zastosowaniu uporządkowanych węgli mezoporowatych poddanych procesowi funkcjonalizacji powierzchni w porównaniu do adsorbentów niemodyfikowanych,
- 5) określenie wpływu temperatury oraz pH roztworu na wielkość adsorpcji użytych barwników i jonów metali ciężkich na powierzchni uzyskanych węgli mezoporowatych,
- 6) wytypowanie spośród wszystkich zsyntezowanych materiałów węglowych najbardziej skutecznych adsorbentów do usuwania trudno biodegradowalnych substancji barwnych oraz jonów metali ciężkich z roztworów wodnych.

W czasie lektury tej części rozprawy doktorskiej Pana magistra Michała Marciniaka nasunęły mi się jednak pewne uwagi, wątpliwości i pytania. Dotyczą one następujących zagadnień:



- 1) Autor otrzymał dość dużą liczbę uporządkowanych węgli mezoporowatych i przypisał im określone symbole. Zebranie wszystkich uzyskanych materiałów węglowych w tabeli i podanie szczegółów ich syntezy (takich jak typ matrycy, rodzaj prekursora węglowego, zastosowany czynnik utleniający i jego stężenie, temperatura i czas procesu utleniania) znacznie ułatwiłoby lekturę rozdziałów poświęconych prezentacji i omówieniu uzyskanych wyników.
- 2) Czy oprócz niepożądanego obecności badanych adsorbatów w wodzie, był jakiś inny powód wyboru zastosowanych barwników oraz jonów metali ciężkich?
- 3) Dane na rysunkach 1 i 2 powinny być zaprezentowane w tej samej kolejności (najpierw dla węgla typu C_{KIT-6}, a następnie dla węgla typu C_{ST}). Poza tym porównanie skuteczności obu zastosowanych czynników utleniających powinno odbyć się dla takich samych parametrów prowadzenia procesu (identyczne stężenie obu utleniaczy, taka sama temperatura i czas utleniania).
- 4) Zakres badanych stężeń jonów metali ciężkich w pomiarach adsorpcyjnych wynosił 0,1-25 mmol/dm³. Czym kierowano się przy jego wyborze?
- 5) Pomiar wielkości adsorpcji jonów metali ciężkich na powierzchni węgla mezoporowatych prowadzono w zakresie pH 3-6. W badanym zakresie stężeń wytrącanie wodorotlenków metali następuje już od pH 5. W związku z tym prezentowanie wyników adsorpcyjnych dla pH 6 nie ma sensu, gdyż ubytek stężenia adsorbentu z roztworu jest nie tylko wynikiem jego sorpcji, ale również strącania.
- 6) Autor często posługuje się przypuszczeniem, że w określonych zakresach pH powierzchnia węgla obdarzona jest ładunkiem dodatnim lub ujemnym i wykorzystuje to domniemanie do określenia warunków elektrostatycznych panujących między adsorbentem i adsorbentem. W celu dokładnego wyznaczenia wielkości i znaku ładunku powierzchniowego ciała stałego należałoby zastosować np. metodę miareczkowania potencjometrycznego, która daje również możliwość określenia punktu ładunku zerowego adsorbentu.
- 7) Z danych literaturowych wiadomo, że w zakresie silnie kwasowych wartości pH występują niesprzyjające warunki elektrostatyczne do adsorpcji na powierzchni węgla dodatnio naładowanych cząsteczek obu barwników, a także kationów metali ciężkich. Pomimo tego adsorpcja tych substancji jest obserwowana



doświadczalnie przez Autora. Jaki może być mechanizm oddziaływania barwników i jonów metali z grupami powierzchniowymi ciała stałego w tych warunkach pH?

- 8) W języku polskim stosuje się termin potencjał dzeta (lub potencjał elektrokinetyczny), a nie potencjał zeta. Poza tym nie jest słuszne stwierdzenie Autora, że zmiany wartości tego parametru wraz ze wzrostem pH świadczą o zmieniającym się ładunku powierzchniowym węgla (str. 41, pierwszy akapit). Zmiany te świadczą o zmieniającym się ładunku, ale zgromadzonym w obrębie płaszczyzny poślizgu oddalonej od warstwy powierzchniowej na pewną odległość, a będącej częścią podwójnej warstwy elektrycznej utworzonej wokół cząstek ciała stałego.
- 9) Najbardziej skutecznymi adsorbentami zanieczyszczeń z fazy wodnej okazały się być funkcjonalizowane węgle mezoporowate, charakteryzujące się najmniej korzystnymi parametrami teksturalnymi, np. C_{KIT-6}-HNO₃-100-5, którego powierzchnia właściwa wynosiła 23 m²/g (obserwowano drastyczny spadek tej wartości w porównaniu do węgla przed funkcjonalizacją (821 m²/g)), a objętość porów zmalała od wartości 1,1 do 0,02 cm³/g. Mimo to zdolności sorpcyjne tych węgli modyfikowanych były największe zarówno w odniesieniu do cząsteczek barwnika, jak i prostych jonów nieorganicznych. Bardzo proszę o komentarz dotyczący tego zagadnienia.
- 10) W tekście znajdują się także błędy stylistyczne i edytorskie, np. Autor używa czasami kropek zamiast przecinków w zapisach wartości liczbowych (np. dane w tabeli 5); pojęcie „czysty węgiel C_{ST}” należałoby zastąpić raczej określeniem „wyściowy węgiel C_{ST}” lub „niemodyfikowany węgiel C_{ST}”; należy również unikać stosowania określeń typu „templaty” (w języku polskim „matryca” lub „szablon”), czy też „interakcje” w odniesieniu do sił adsorbat-adsorbent (w języku polskim „oddziaływania”).

Powyższe uwagi nie wpływają jednak na ogólną pozytywną ocenę jakości przeprowadzonych badań i nie umniejszają wartości merytorycznej prezentowanych rezultatów.

Chciałabym także zwrócić uwagę na dość bogaty całkowity dorobek naukowy Pana magistra Michała Marciniaka, który jest współautorem 8 oryginalnych publikacji. Ich



sumaryczny IF jest wysoki i wynosi 31,62, co daje średni IF na poziomie 3,95. Indeks h jest równy 5, a liczba cytowań tych prac przekracza wartość 150. Na działalność naukową Autora składa się także 7 prac pokonferencyjnych oraz liczny udział w konferencjach międzynarodowych (14 prezentacji) i krajowych (9 prezentacji). W sumie Doktorant wygłosił 5 referatów oraz zaprezentował 17 posterów. Na wyróżnienie zasługuje również fakt otrzymywania przez Autora zwiększonego stypendium doktoranckiego z dotacji projakościowej oraz stypendium JM Rektora dla najlepszych doktorantów UAM (rok akademicki 2014/2015 oraz 2016/2017).

Na podstawie przeprowadzonej analizy rozprawy doktorskiej Pana magistra Michała Marciniaka stwierdzam, że recenzowana praca jest wartościowym opracowaniem, które stanowi znaczące rozszerzenie wiedzy w dziedzinie otrzymywania, charakterystyki i wykorzystania uporządkowanych węgli mezoporowatych poddanych procesowi funkcjonalizacji. Na uwagę zasługuje dość szeroki zakres wykonanej pracy doświadczalnej, a także umiejętność interpretacji danych uzyskanych przy zastosowaniu różnych technik pomiarowych. Wskazuje to na solidne podstawy naukowe Autora, a także nowoczesne podejście do postawionego problemu badawczego.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska Pana magistra Michała Marciniaka spełnia kryteria określone w rozporządzeniu z dnia 15 stycznia 2004 (Dz. U. z 2004 r., nr 15 poz. 128 z późniejszymi zmianami) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Małgorzata Wiśniewska
prof. UMCS

