

RECENZJA

ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR JUSTYNY WERONIKI KAŻMIERCZAK-RAŻNEJ
PT. „, WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I ZDOLNOŚCI SORPCYJNE
ADSORBENTÓW WĘGLOWYCH OTRZYMANYCH Z ZASTOSOWANIEM
PROMIENIOWANIA MIKROFALOWEGO”.

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Pracowni Chemii Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. UAM dr hab. Roberta Pietrzaka znanego specjalisty z fizykochemii i technologii materiałów węglowych. Promotorem pomocniczym pracy był dr Piotr Nowicki specjalista z fizykochemii sorbentów węglowych.

Rozprawa doktorska opiera się na wynikach zawartych w czterech artykułach opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej (Adsorption -1, IF=1.771, Chemical Engineering Journal -1, IF=4.321, Chemical Engineering Research and Design -1, IF=2.348, Powder Technology -1, IF= 2.349), na rozdziale w monografii krajowej (moim zdaniem rozdział ten ze względu na jego dużą wartość powinien być opublikowany w czasopiśmie z listy filadelfijskiej np. Przemysłu Chemicznym) oraz na wynikach które nie zostały jeszcze opublikowane. Przedstawiona do recenzji praca doktorska składa się ze wstępu, życiorysu naukowego, listy publikacji i komunikatów, omówienia opublikowanych i nieopublikowanych wyników badań otrzymanych w trakcie realizacji rozprawy, podsumowania, streszczenia rozprawy w języku polskim i angielskim, oświadczeń współautorów prac oraz dołączonych odbitek pięciu artykułów. Cytowania literaturowe i dobór literatury świadczą o tym, że Doktorantka bardzo dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy dotyczącej syntezy, właściwości fizykochemicznych oraz zastosowania nowych sorbentów węglowych. Literatura cytowana w rozprawie przekonuje o bardzo dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktorantki i dowodzi również Jej dojrzałości eksperymentatorskiej. Jest Ona bowiem współautorką 11 wartościowych artykułów w



czasopismach z listy filadelfijskiej (Adsorption -3, IF= 1.771, Adsorption Science & Technology -1, IF= 0.669, Chemical Engineering Journal -1, IF= 4.321, Chemical Engineering Research and Design -2, IF= 2.348, International Journal of Environmental Science -1, IF= 2.190, Materials & Design -1, IF= 3.501, Power Technology -2, IF=2.349) o sumarycznym IF= 25.388 (w tym na czterech publikacjach o IF= 10.789 oparta jest rozprawa), 4 artykułów przekazanych do druku (Journal of Thermal Analysis and Calorimetry -1, IF= 2.042, Materials Chemistry and Physics -1, IF=2.259, Przemysł Chemiczny -2, IF= 0.339), 11 prac w materiałach pokonferencyjnych oraz 58 komunikatów i posterów prezentowanych na konferencjach międzynarodowych (36) i krajowych (22). Czasopisma te dobrze charakteryzują problematykę badawczą prezentowaną w rozprawie doktorskiej. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że pani mgr Justyna W. Kaźmierczak-Rażna była wykonawcą w projekcie Iuventus Plus Nr IP2012004072 przyznany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz otrzymała zwiększone stypendium doktorskie z dotacji projakościowej (2013/2014, 2014/1015, 2015/2016), stypendium dla najlepszych doktorantów UAM (2014/2015, 2015/2016) i stypendium naukowe Fundacji UAM (2015).

Temat pracy doktorskiej dotyczy ważnego zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i aplikacyjnego zagadnienia tj. opracowania nowej metody otrzymywania węgla aktywnych. Materiały te znajdują bardzo szerokie i zróżnicowane zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu.

Celem recenzowanej rozprawy była synteza nowych adsorbentów węglowych otrzymanych z materiałów odpadowych z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego. W ramach pracy doktorskiej Doktorantka określiła właściwości fizykochemiczne otrzymanych węgla, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości adsorpcyjnych oraz potencjalne możliwości ich wykorzystania.

Właściwości fizykochemiczne węgla aktywnych zależą od rodzaju surowca zastosowanego do ich otrzymywania np. węgiel kamienny, węgiel brunatny, torf, drewno, lignina, makulatura, osady ściekowe, skorupy orzechów i pestek owoców, materiały gumowe, materiały polimerowe, żywice jonowymienne i inne oraz od metod i warunków procesów prowadzących do wytwarzania finalnego produktu. Zastosowany materiał wyjściowy oraz sposób i warunki jego termicznej obróbki mają wpływ na powstawanie szkieletu węgla



aktywnego, którego podstawowymi elementami są grafitopodobne krystality. Ich struktura wykazuje pewne odstępstwa od budowy grafitu polegające przede wszystkim na zwiększonej odległości międzywarstwowej i na częściowym przesunięciu lub odwróceniu sąsiadujących warstw oraz na występowaniu miejsc w sieci nieobsadzonych przez atomy węgla, lub obsadzonych heteroatomami (np.: tlenu, wodoru, siarki, azotu). Wolne przestrzenie w szkielecie węglowym, tak zwane pory charakteryzują się bardzo dużą powierzchnią ścianek ($500-2000\text{m}^2/\text{g}$) o kilka rzędów wielkości przekraczającą powierzchnię zewnętrzną ziaren węgla aktywnego. Właściwości sorpcyjne węgla aktywnego są określone zarówno przez odpowiednio rozwiniętą geometryczną strukturę porów, jak i poprzez chemiczny charakter ich powierzchni wewnętrznej, a szczególnie od obecności tlenu i wodoru w grupach powierzchniowych. Grupy funkcyjne i zdelokalizowane elektrony struktury grafitowej określają chemiczny charakter powierzchni węgla aktywnego. Powierzchniowe ugrupowania tlenowe, ze względu na ich charakter chemiczny można podzielić na grupy funkcyjne o charakterze kwasowym (karboksylowe, hydroksylowe, tlenowe, karbonyłowe typu chinonowego, laktonowe typu fluoresceiny oraz bezwodnikowe) i zasadowym (chromenowe, diketonowe, chinonowe występujące przeważnie w postaci sprzężonych grup karbonyłowych oraz pironopodobne) Jak wynika z danych literaturowych właściwości zasadowe określonych miejsc powierzchni węgla aktywnych nie muszą być związane z obecnością tlenu. Centrum zasadowym może stać się sama matryca węglowa, oddziałując jako zasada Lewisa z cząsteczkami wody, tworząc z nią kompleksy donorowo-akceptorowe. Zasadowość węgla aktywnych może wynikać z dwóch typów oddziaływań, tworzenia kompleksów donorowo-akceptorowych oraz przez protonowanie ugrupowań pironopodobnych. Istotnym problemem wpływającym na potencjalne możliwości praktycznego stosowania węgla aktywnych jest także zawartość w nich popiołów mieszcząca się w granicach 1-20%. Związki krzemu, glinu, żelaza, litowców i berylowców to elementy mające wpływ na hydrofilowość węgla aktywnego. Węgla aktywne posiadają powierzchnię charakteryzującą się dużą heterogenicznością. Składają się na nią heterogeniczność geometryczna i chemiczna. Pierwsza jest rezultatem różnic w rozmiarach i kształtach porów, jak również pęknięć, istnienia stopni, wgłębień, itp., druga natomiast jest związana zarówno z obecnością różnych grup funkcyjnych, głównie tlenowych, które są ulokowane najczęściej na krawędziach



turbostratycznych krystalitów jak również z istnieniem różnych zanieczyszczeń powierzchni. Zarówno chemiczna jak i geometryczna heterogeniczność przyczynia się do wyjątkowych właściwości sorpcyjnych węgli aktywnych. Porowata struktura węgla aktywnego jest funkcją użytego prekursora, zastosowanej metody aktywacji oraz stopnia aktywacji. Wyróżnia się dwa rodzaje aktywacji chemiczną i fizyczną. Główne różnice pomiędzy obiema metodami są następujące: fizyczna aktywacja zakłada proces dwuetapowy, zazwyczaj prowadzony w wysokiej temperaturze. Chemiczna aktywacja jest natomiast procesem jednoetapowym prowadzonym przy dużo niższej temperaturze. W literaturze znanych jest szereg procesów modyfikacji powierzchni węgla aktywnego za pomocą różnego typu reagentów utleniających zarówno gazowych (O_2 , O_3 , powietrze, para wodna, CO_2 , NO_x), jak i ciekłych (HNO_3 , $HNO_3 + H_2SO_4$, H_2O_2 , $KClO$ w środowisku kwaśnym, woda chlorowa, $NaClO$, $(NH_4)_2S_2O_8$ i inne).

Metodyka badań przedstawionych w załączonych artykułach jest dokładnie opisana i pod względem merytorycznym nie budzi zastrzeżeń. Autorka włożyła w wykonanie rozprawy wiele trudu. Zgromadziła bardzo duży materiał eksperymentalny, co nie było proste i wymagało wiele cierpliwości, dokładności i wiedzy. Wykazała się umiejętnością swobodnego posługiwania się takimi technikami instrumentalnymi jak metoda niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu, analiza elementarna oraz analiza termiczna. Doktorantka opisuje stosowane metody i użyty sprzęt m.in. w badaniach modyfikacji węgli, porowatości adsorbentów oraz kwasowo-zasadowego charakteru powierzchni. Jako prekursor węgla aktywnego stosowała trociny drzew iglastych oraz niskiej jakości siano skażone zarodnikami grzybów, roztoczymi, bakteriami i cząsteczkami kurzu. Trociny poddała procesowi karbonizacji, a następnie aktywacji fizycznej CO_2 w dwóch wariantach temperaturowych, tj. 600 i 700°C. Prekursor ten, poddała również działaniu aktywacji bezpośredniej za pomocą ditlenku węgla w temperaturze 600°C. Proces karbonizacji oraz aktywacji prowadziła w piecu mikrofalowym o mocy 1400W przy częstotliwości 2,45 GHz przez okres 60 min. Doktorantka otrzymała z trocin następujące węgle aktywne: S4A6, S4A7 i SA6. Określiła ich skład elementarny (zawartość % popiołu, węgla, wodoru, azotu, siarki, tlenu), porowatość (powierzchnia właściwa, całkowita objętość porów, objętość mikroporów) i kwasowo-zasadowy charakter powierzchni stosowanych w badaniach węgli aktywnych. Zbadała przydatność otrzymanych sorbentów węglowych w procesach usuwania ditlenku



azotu oraz siarkowodoru. Wykazała, że najlepszym sorbentem NO_2 i H_2S okazał się węgiel S4A7 otrzymany na drodze karbonizacji, a następnie aktywacji w temperaturze 700°C , który charakteryzował się największą powierzchnią właściwą ($426\text{m}^2/\text{g}$) oraz zasadowym charakterem powierzchni. Jego pojemność sorpcyjna w stosunku do ditlenku azotu w warunkach suchych wynosi $54,7\text{mg}/\text{g}$ a w warunkach wilgotnych $22,7\text{mg}/\text{g}$, natomiast w przypadku siarkowodoru w warunkach suchych $4,1\text{ mg}/\text{g}$ a w warunkach wilgotnych $6,2\text{mg}/\text{g}$. Następnym prekursorem było siano, które poddała dwóm wariantom obróbki termicznej: 1 karbonizacji w temperaturze 700°C a następnie aktywacji fizycznej w dwóch wariantach w temperaturze 700°C i 800°C w czasie 15 i 30 min. Otrzymane sorbenty węglowe HPA7 – 15, HPA7- 30, HPA8-15, HPA8-30, HDA7-15, HDA7-30, HDA8-15 i HDA8-30 charakteryzują się powierzchniami właściwymi w przedziale od 291 do $368\text{m}^2/\text{g}$, całkowitą objętością porów od 0.20 do $0,26\text{cm}^3/\text{g}$ oraz zawartością grup funkcyjnych zasadowych od 2.02 do 3.32 mmol/g, (różnią się znacznie większą zawartością tlenu 10.4 – 17.1% niż azotu 2.1 – 2.5%). Wyznaczyła pojemności sorpcyjne w/w węgla aktywnych w stosunku do NO_2 oraz H_2S , które dla NO_2 w warunkach suchych wynoszą od 29.1 do 46 mg/g, a w warunkach wilgotnych od 28.9 do 52.6 mg/g, natomiast w przypadku H_2S w warunkach suchych 5.2-11.0 mg/g a w warunkach wilgotnych 12.3-39.0. Doktorantka otrzymała również nowe sorbenty z siana prowadząc pirolizę w trzech temperaturach tj. $500,600,700^\circ\text{C}$ w czasie 60 min a następnie karbonizaty poddała aktywacji za pomocą CO_2 w temperaturach 500°C w czasie 15 min.

Otrzymane z siana sorbenty węglowe ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne można polecać nie tylko do usuwania ditlenku azotu z gazów odpadowych, ale również w procesach oczyszczania gazu syntezowego i biogazu z domieszek siarkowodoru. Na szczególne podkreślenie zasługują badania Doktorantki związane z procesem azotowania węgla aktywnych za pomocą wodnego roztworu mocznika. Otrzymała węgle aktywne zawierające azot w ilościach 8.1 do 12.8%. Sorbenty te mogą znaleźć szerokie zastosowanie w procesach usuwania NO_2 , H_2S , SO_2 i CO_2 z gazów odlotowych, jonów metali szlachetnych, jonów metali ciężkich, barwników, surfaktantów oraz pestycydów z wód i ścieków. Część eksperymentalną rozprawy kończy interesujący nie tylko z poznawczego, ale również z aplikacyjnego punktu widzenia rozdział (oparty o wyniki, które nie zostały jeszcze opublikowane) dotyczące m.in. aktywacji siana kwasem fosforowym(V) stosując ogrzewanie



mikrofalowe i konwencjonalne. Wykazała, że ogrzewanie mikrofalowe okazało się o wiele bardziej skuteczną metodą kształtowania struktury porowatej węgla (np. HAM – powierzchnia właściwa ok. 1400 m²/g) niż ogrzewanie konwencjonalne (np. HAK - powierzchnia właściwa ok. 1000 m²/g). Stwierdziła, że promieniowanie mikrofalowe ma korzystny wpływ na tworzenie grup fosforanowych w strukturze węgla aktywnych. Węgle aktywne z grupami fosforanowymi można wykorzystać m.in. jako potencjalne sorbenty jonów ołowiu(II) oraz uranylowych. Moim zdaniem Doktorantka kontynuując badania powinna zastosować zamiast kwasu fosforowego (V) fosforan mocznika. Stosując fosforan mocznika można spodziewać się nie tylko wbudowania grup fosforanowych w szkielet węglowy ale również zwiększenia w nim azotu otrzymując w ten sposób sorbenty amfoteryczne. Doktorantka zbadała również przydatność otrzymanych w pracy sorbentów węglowych do usuwania barwników takich jak np. błękit alkaliczny, błękit metylowy, czerwien Kongo, czerwien metylowa oraz oranż metylowy z roztworów wodnych.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że podczas dyskusji rezultatów badań własnych Doktorantka konfrontuje je z dostępnymi danymi literaturowymi, co sprawia, że interpretacja ich jest przekonująca i dogłębna.

Rozprawa zawiera istotne elementy nowości naukowej i zasługuje na bardzo wysoką ocenę. Prace doktorską należy ocenić pod kątem przydatności zawartych w niej wyników jako źródło dobrze opracowanych eksperymentalnych danych, które wraz z przedstawioną wnikliwą interpretacją oraz szeroko widzianą perspektywą dalszych badań przyczynią się do rozwoju fizykochemii i technologii otrzymania sorbentów węglowych na bazie produktów odpadowych.

W podsumowaniu stwierdzam, że Pani mgr Justyna Weronika Kaźmierczak – Raźna w pełni opanowała szereg metod fizykochemicznych, przeprowadziła szeroko zakrojone badania i uzyskała nowe wyniki o znaczeniu zarówno poznawczym jak i aplikacyjnym. Moim zdaniem jeżeli Doktorantka zachowa dotychczasową dynamikę badań to w ciągu kilku lat powinna wykonać rozprawę habilitacyjną.

Uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr Justyny Weroniki Kaźmierczak- Raźnej jest rozprawą bardzo wartościową, nowatorską i stanowi cenny wkład do fizykochemii i technologii materiałów węglowych.



Reasumując przedstawiona do oceny praca doktorska spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zawarte w Dz. U. nr 65, ustawy 595 z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, a także w Rozporządzeniu Ministerstwa Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15 stycznia 2004 roku (Dz. U. 15 poz. 128) wraz z późniejszymi zmianami.

Biorąc powyższe pod uwagę, stawiam wniosek do Wysokiej Rady Wydziału Chemii UAM w Poznaniu o dopuszczenie Pani mgr Justyny Weroniki Kaźmierczak – Raźnej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w przekonaniu o bardzo wysokiej wartości merytorycznej rozprawy zawierającej elementy nowości naukowej opartej na czterech artykułach naukowych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej o sumarycznym IF=10.789 popartej dużym dorobkiem naukowym wnioskuję o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Lublin 7.04.2016

Kierownik Zakładu
Z. Hubicki
Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki

