



Prof. dr hab. inż. Grażyna Gryglewicz, prof. zw.
Politechnika Wroclawska
Wydział Chemiczny
Zakład Materiałów Polimerowych i Węglowych
grazyna.gryglewicz@pwr.edu.pl

Wrocław, 6.09.2018

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Aleksandry Joanny Bazan-Woźniak „Pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych jako prekursorzy adsorbentów węglowych”

Recenzowana rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr hab. Roberta Pietrzaka jako promotora i prof. UAM dr hab. Piotra Nowickiego promotora pomocniczego. Tematyka rozprawy jest bardzo aktualna, dotyczy oczyszczania powietrza i wody z zastosowaniem węgla aktywnych jako adsorbentów. Tradycyjnymi surowcami do produkcji węgla aktywnych są drewno, węgiel kamienny i brunatny, torf oraz skorupy orzecha kokosowego. Wytwarzanie węgla aktywnych z niekonwencjonalnych prekursorów nie jest zagadnieniem nowym, ale ciągle znajduje się w centrum zainteresowania badaczy w związku z poszukiwaniem nowych adsorbentów, które będą efektywne, a jednocześnie tanie, prowadząc do obniżenia kosztów oczyszczania powietrza i wody.

Od co najmniej dwóch dekad prowadzone są intensywne badania nad wykorzystaniem różnorodnych odpadów roślinnych, pochodzenia rolniczego i przemysłowego, jako prekursorów porowatych materiałów węglowych. Wytwarzanie adsorbentów węglowych jest jedną z dróg zagospodarowania tych odpadów. W recenzowanej pracy proponuje się wykorzystanie do tego celu pozostałości z procesu ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych. Zainteresowanie tymi odpadami jest uzasadnione, bo ich ilość stale rośnie ze względu na rosnące znaczenie i powszechność ekstrakcji nadkrytycznej jako procesu technologicznego przyjaznego dla środowiska.

Rozprawa doktorska mgr Aleksandry Bazan-Woźniak, w odróżnieniu od klasycznej formy rozprawy doktorskiej, stanowi monotematyczny zbiór siedmiu publikacji zatytułowany „Pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych jako prekursorzy adsorbentów węglowych”. Prace zostały opublikowane w ciągu trzech lat w okresie 2016-2018. Cztery publikacje ukazały się w czasopiśmie z bazy JCR, takich jak Environmental Research (IF=3,835), Adsorption (IF=2,074), Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (IF=1,953) i Przemysł Chemiczny (IF=0,385) a piąta praca w polskim czasopiśmie Inżynieria i Ochrona Środowiska. Dwa kilkunastostronicowe rozdziały ukazały się w cyklicznej monografii pt. „Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami” pod red. Piotra Manczarskiego (2015, 2017). We wszystkich pracach, oprócz jednej, mgr Aleksandra Bazan-Woźniak

jest pierwszym autorem, a pozostałymi współautorami są promotorzy pracy doktorskiej. Stosowne oświadczenia współautorów potwierdzają wiodącą rolę doktorantki w realizacji tych prac.

Poza publikacjami objętymi rozprawą doktorską, doktorantka jest współautorką trzech innych prac, które ukazały się w *Journal of Cleaner Production* (IF=5,715), *Nanoscale Research Letters* (IF-2,833) i *Adsorption Science & Technology* (IF-0,754). Ponadto trzy prace związane tematycznie z pracą doktorską, w których doktorantka jest pierwszym autorem, zostały wysłane do redakcji czasopism o wysokim współczynniku oddziaływania (*Chemical Engineering Journal*, *Atmospheric Environment*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*). Szkoda, że doktorantka nie dołączyła do dokumentacji potwierdzenia aktualnego statusu wysłanych publikacji.

W pracy doktorskiej mgr Aleksandra Bazan-Woźniak zajmowała się wytwarzaniem węgla aktywnych z pozostałości po ekstrakcji surowców roślinnych w warunkach nadkrytycznych, będących odpadem poprodukcyjnym w przemyśle. Przedstawiła potencjalne możliwości zagospodarowania tych odpadów jako prekursora porowatych materiałów węglowych oraz ich zastosowania do usuwania NO₂ z powietrza i barwników z wody. Jak już wspomniałam praca została zredagowana w nietypowym układzie, jak najbardziej uzasadnionym dla rozpraw doktorskich, których realizacja jest połączona z bieżącą publikacją uzyskiwanych wyników badań. W mojej opinii taka forma pracy doktorskiej zasługuje na podkreślenie.

Dokumentacja przekazana w zwartej formie zawiera kilkustronicowe *Wprowadzenie*, *Cel pracy doktorskiej*, *Listę publikacji* będących podstawą rozprawy doktorskiej i ich dwudziestostronicowe omówienie zakończone *Podsumowaniem*. Dodatkowo doktorantka dołączyła kilkustronicowy rozdział przedstawiający wyniki badań uzyskane w trakcie realizacji pracy doktorskiej, które nie zostały jeszcze opublikowane, oraz zestawienie bibliograficzne dla całej dokumentacji zawierające 56 pozycji. Ponadto załączono życiorys naukowy, informację o udziale w konferencjach naukowych, streszczenie pracy w języku polskim i w języku angielskim oraz oświadczenia współautorów.

Doktorantka we *Wprowadzeniu* skupiła się na uzasadnieniu celowości badań podjętych w ramach pracy doktorskiej, podkreślając problem zanieczyszczenia atmosfery i wody oraz ich konsekwencje, a także rolę węgla aktywnych w usuwaniu tych zanieczyszczeń. Omówiła przemysłową produkcję węgla aktywnych i ich bazę surowcową, zwracając uwagę na potencjał jaki istnieje w zagospodarowaniu porolniczych i poprodukcyjnych materiałów odpadowych jako prekursorów materiałów porowatych. Głównym celem pracy doktorskiej było otrzymanie adsorbentów węglowych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej surowców roślinnych. Prekursorem węgla aktywnych były pozostałości po ekstrakcji kwiatów rumianku i nagietka oraz szyszek chmielu. Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych adsorbentów obejmowała analizę elementarną, oznaczenie zawartości popiołu, tekstury porowatej metodą sorpcji azotu w 77 K, całkowitej zawartości kwasowych i zasadowych grup funkcyjnych metodą miareczkową i pH wyciągu wodnego. Właściwości sorpcyjne węgla aktywnych zostały określone na podstawie badań sorpcji NO₂ z fazy gazowej w warunkach suchych i wilgotnych oraz jodu i błękitu metylowego z roztworów wodnych.

Do wytwarzania węgla aktywnych doktorantka zastosowała metody aktywacji fizycznej i chemicznej. Karbonizaty otrzymane z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej w temperaturach 500 i 700 °C poddawała aktywacji fizycznej stosując CO₂ jako czynnik zgazowujący. Zaproponowała ponadto modyfikację dwuetapowego procesu (karbonizacja i aktywacja) ograniczając proces do jednego

etapu. Modyfikacja polegała na jednoczesnej karbonizacji i aktywacji pozostałości po ekstrakcji podczas obróbki termicznej w atmosferze CO₂, podczas której nie tylko wzrosła zawartość pierwiastka węgla w produkcie, ale miało miejsce rozwinięcie struktury porowatej w wyniku częściowego zgazowania. Natomiast w procesie aktywacji chemicznej stosowała węglan potasu i sodu jako czynniki aktywujące.

Pierwsza chronologicznie praca monotematycznego zbioru publikacji stanowiących rozprawę doktorską mgr Aleksandry Bazan-Woźniak ukazała się w 2015 roku w pracy zbiorowej pod redakcją Piotra Manczarskiego zatytułowanej „Kompleksowe Zarządzanie Gospodarką Odpadami”. Rozdział autorstwa doktorantki i promotora pt. *Pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielu jako prekursor adsorbentów zanieczyszczeń z fazy gazowej* liczy 27 stron. W pierwszej części pracy (9 stron, 28 pozycji literaturowych) doktorantka przedstawiła w bardzo zwięzłej formie zagadnienie budowy węgla aktywnych, metod i surowców stosowanych do ich produkcji, podstaw ekstrakcji nadkrytycznej i procesu adsorpcji oraz zastosowania węgla aktywnych. Zakres pracy doświadczalnej obejmował karbonizację pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ szyszek chmielu w temperaturach 500 i 700°C, a następnie aktywację karbonizatów dwutlenkiem węgla w 700°C. Dla porównania z klasyczną dwuetapową metodą aktywacji fizycznej, prekursor był ogrzewany w przepływie CO₂ do temperatury 750 °C i w tej temperaturze wygrzewany przez 1 h. Doktorantka ten proces określiła jako „bezpośrednia aktywacja”. Niestety otrzymane w tej pracy aktywowane materiały charakteryzowały się niskim stopniem rozwinięcia struktury porowatej (S_{BET} 2-242 m²/g), ale zasadowym charakterem powierzchni, co wydaje się być korzystne z punktu widzenia sorpcji NO₂. Największą pojemność sorpcyjną wobec NO₂ (68,8 mg/g_{ads}) wykazywał adsorbent o najwyższej zawartości grup zasadowych (4,63 mmol/g) i powierzchni właściwej 75 m²/g.

W kolejnej pracy pt. *Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops*, która ukazała się w Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, doktorantka zaprezentowała wyniki analizy termicznej tych samych karbonizatów z szyszek chmielu oraz ich produktów aktywacji otrzymanych w wyższej temperaturze (800 °C). Niezależnie od temperatury karbonizacji, otrzymane adsorbenty charakteryzowały się podobną strukturą porowatą, tj. powierzchnią właściwą około 415 m²/g, 60 % udziałem mikroporów i zawartością popiołu ponad 30 % mas. Zasadowy charakter powierzchni materiałów został zachowany.

Adsorbenty z szyszek chmielu i nagietka były przedmiotem publikacji pt. *Węgłe aktywne z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej do usuwania ditlenku azotu* w czasopiśmie Inżynieria i Ochrona Środowiska. Do sorpcji NO₂ wykorzystano adsorbenty otrzymane w procesie aktywacji CO₂ w temperaturach 700 i 800°C. Temperatura karbonizacji prekursorów wynosiła 500 °C. Węgiel aktywny z szyszek chmielu o większej powierzchni właściwej niż z nagietka (413 vs. 206 m²/g) wykazywał większą zdolność do adsorpcji NO₂ (72,1 vs. 31,3 mg/g). W powyższych trzech pracach doktorantka podkreśla konieczność optymalizacji warunków karbonizacji i aktywacji fizycznej CO₂ w celu otrzymania adsorbentów o większym stopniu rozwinięcia struktury porowatej.

Wyniki badań nad usuwaniem NO₂ z powietrza z zastosowaniem adsorbentów otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej nagietka przedstawiono również w pracy pt. *Removal of NO₂ by carbonaceous adsorbents obtained from residue after supercritical extraction of marigold* opublikowanej w czasopiśmie Adsorption. Seria materiałów badanych w poprzedniej pracy została poszerzona o adsorbenty z karbonizatów otrzymanych w temperaturze 700°C. Wykazano, że

niezależnie od temperatury karbonizacji (500 i 700 °C) aktywacja w temperaturze 700 °C (1 h) nie spowodowała rozwinięcia struktury porowatej materiału (S_{BET} 2-4 m²/g). W procesie aktywacji CO₂ w temperaturze 800 °C otrzymano materiały o powierzchni 125 i 206 m²/g. Ku mojemu zaskoczeniu, aktywowany karbonizat o powierzchni właściwej 2 m²/g, charakteryzował się największą zdolnością do adsorpcji NO₂ (102 mg/g). To by wskazywało, że powierzchnia właściwa adsorbentu nie odgrywa istotnej roli w procesie adsorpcji NO₂, a dominującą rolę odgrywa chemisorpcja na popiele z natury zasadowym.

Podobne badania, ale dla pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku, przedstawiono w publikacji pt. *Usuwanie NO₂ za pomocą adsorbentów otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku*, która ukazała się w czasopiśmie Przemysł Chemiczny. Karbonizaty otrzymane w temperaturach 500 i 700 °C z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku aktywowano CO₂ w temperaturach 700 i 800 °C. Otrzymane materiały charakteryzowały się bardzo niskim stopniem rozwinięcia struktury porowatej. Powierzchnia właściwa nie przekraczała 105 m²/g, a zasadowość powierzchni rosła ze wzrostem temperatury karbonizacji i aktywacji. Adsorbent o najwyższej powierzchni właściwej odznaczał się najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi wobec NO₂ (57,1 mg/g).

Te same karbonizaty otrzymane z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej rumianku aktywowano chemicznie węglanem potasu w temperaturze 750 °C, ale nadal nie uzyskano materiałów o dobrze rozwiniętej strukturze porowatej. Ich powierzchnia właściwa wynosiła około 300 m²/g, a objętość całkowita porów 0,18 cm³/g. Udział mikroporów i mezoporów w strukturze porowatej był bardzo zbliżony. Na podstawie badań procesu adsorpcji błękitu metylenowego i jodu z roztworów wodnych, doktorantka określiła przydatność tych materiałów do adsorpcji zanieczyszczeń z fazy ciekłej i porównała z adsorbentami otrzymanymi metodą aktywacji fizycznej CO₂. Wyniki badań zostały zaprezentowane w rozdziale pt. *Wykorzystanie odpadów po ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ do otrzymywania adsorbentów zanieczyszczeń ciekłych* w monografii „Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami” pod redakcją Piotra Manczarskiego. Pojemność sorpcyjna węgla aktywowanych chemicznie była trzykrotnie wyższa niż otrzymywanych w procesie aktywacji CO₂. Doktorantka zastosowała model Langmuira i Freundlicha do interpretacji otrzymanych izoterm adsorpcji błękitu metylenowego.

Ostatnia praca składająca się na rozprawę doktorską to publikacja pt. *Production of new activated bio-carbons by chemical activation of residue left after supercritical extraction of hops*, która ukazała się w czasopiśmie Environmental Research. W tej pracy doktorantka aktywowała, po uprzedniej impregnacji roztworem Na₂CO₃, pozostałość po ekstrakcji szyszek chmielu i karbonizat z tej pozostałości otrzymany w temperaturze 500°C. Stosunek masy prekursora do czynnika aktywującego wynosił 2:1 i 3:1, a temperatura aktywacji 750 °C. W efekcie otrzymała węgle aktywne o znacznie lepiej rozwiniętej strukturze, tj. o całkowitej objętości porów sięgającej 0,7 cm³/g, z dominującym udziałem mikroporów (0,75-0,80) i powierzchnią właściwą w zakresie 897-1095 m²/g. Pomimo kwasowego charakteru chemicznego węgle aktywne otrzymane metodą aktywacji Na₂CO₃ wykazywały bardzo dobre właściwości sorpcyjne wobec NO₂, 70-150 mg/g, lepsze niż adsorbenty po aktywacji CO₂ o zasadowej powierzchni. Węgla aktywowane chemicznie zostały scharakteryzowane również pod kątem ich zdolności do adsorpcji jodu i błękitu metylenowego w warunkach statycznych. Zaprezentowane wyniki nie wskazują, że jest związek między powierzchnią właściwą adsorbenta a pojemnością sorpcyjną wobec tych związków. Niestety doktorantka nie podjęła próby wyjaśnienia i)

dlaczego węgiel aktywny A3 charakteryzuje się niezwykle wysoką w porównaniu do pozostałych adsorbentów zdolnością sorpcyjną wobec NO_2 , ii) wzrostu pojemności sorpcyjnej zarówno wobec błękitu metylenowego, jak i jodu w kierunku $\text{A2} < \text{A3} < \text{PA2} < \text{PA3}$. Proszę o ustosunkowanie się do tych uwag podczas obrony pracy doktorskiej.

W trakcie czytania publikacji stanowiących rozprawę doktorską nasunęło mi się kilka pytań, wątpliwości co do interpretacji wyników, a także uwag i sugestii, prosząc o ustosunkowanie się do nich w trakcie obrony pracy doktorskiej.

1. Zasadnicza uwaga dotyczy doboru warunków aktywacji ditlenkiem węgla w celu rozwinięcia struktury porowatej. Doktorantka proces aktywacji prowadziła w dwóch temperaturach, tj. w 700 i 800°C, przez 1 h. Są to temperatury stosunkowo niskie ze względu na reakcyjność węgla względem CO_2 . Czym kierowała się doktorantka wybierając takie temperatury i jednogodzinny czas aktywacji. Zbyt niska temperatura aktywacji lub za krótki czas aktywacji mógłby być przyczyną braku lub bardzo słabego rozwinięcia struktury porowatej. Powierzchnie właściwe niektórych adsorbentów były bardzo niskie, od 2 do 242 m^2/g , a objętości całkowite porów nie przekraczały 0,1 cm^3/g (D-6). W zasadzie takie materiały nie powinny nazywać się węglami aktywnymi jak to czyni doktorantka z uwagi na bardzo niski stopień rozwinięcia struktury porowatej.
Czy stosowanie tak niskich temperatur aktywacji ma związek z katalitycznym wpływem substancji mineralnej?
2. Należałoby zwrócić uwagę na fakt, że adsorbenty otrzymywane metodą aktywacji CO_2 charakteryzują się bardzo wysoką zawartością popiołu (ponad 30 % mas.), a niektóre (N5A8, M5A8, M7A8) zawierały nawet blisko 50 % mas. popiołu (49,2-53,9 % mas.). Te ostatnie można określić jako sorbenty mineralno-węglowe. Właściwej oceny takich materiałów pod kątem stopnia rozwinięcia struktury porowatej należałoby dokonać po usunięciu substancji mineralnej, którą w dużym stopniu można wyeliminować stosując ekstrakcję rozcieńczonym HCl. Składniki popiołu blokują część porów czyniąc je niedostępnymi dla cząsteczek azotu, co przekłada się na bardzo niskie wartości powierzchni właściwej materiału. Czy zaobserwowano związek pomiędzy zawartością popiołu a stopniem rozwinięcia struktury porowatej?
3. W każdej pracy doktorantka oznaczała właściwości kwasowo-zasadowe prekursorów, karbonizatów i węgli aktywnych na podstawie miareczkowania kwasem solnym i wodorotlenkiem sodu wg metody Boehma, określając całkowitą zawartość grup tlenowych, odpowiednio o charakterze zasadowym i kwasowym. W aktywowanych fizycznie materiałach wykazano, z jednym wyjątkiem (CHK7AF), obecność jedynie zasadowych grup tlenowych. Jaki udział w oznaczanej zawartości grup zasadowych mogą mieć zasadowe składniki popiołu obecnego w dużej ilości w węglach aktywnych. Z opisu metodyki wynika, że próbki przed oznaczaniem nie były demineralizowane.
4. Powierzchnie wszystkich karbonizatów oznaczone metodą sorpcji N_2 w 77 K były niezwykle niskie, nie przekraczały 2 m^2/g . Czy można wyjaśnić dlaczego? Jaki był zakres wartości p/p_0 dla wyznaczanych wartości S_{BET} ? Z analizy izoterm sorpcji N_2 w 77 K przedstawianych na rysunkach wynika, że pomiar adsorpcji azotu rozpoczynano od zbyt wysokiej wartości ciśnienia względnego p/p_0 (od 0,05), co mogło prowadzić do pominięcia największych porów. Do oznaczania parametrów struktury porowatej karbonizatów o bardzo niskim stopniu rozwinięcia struktury odpowiedniejszą metodą jest sorpcja CO_2 w 273 K.
5. Brak rozwinięcia powierzchni właściwej (2 m^2/g) karbonizatów (500 i 700°C) otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji szyszek chmielu (D6, str. 463) doktorantka tłumaczy „zbyt wysoką

- temperaturą procesu, która mogła okazać się zbyt drastyczna dla zastosowanego prekursora.” To wymaga doprecyzowania. W jakim sensie jest zbyt drastyczna? Czy może to mieć związek ze składem grupowym prekursora?
6. Fig. 2/D-3. Dlaczego obserwuje się ubytek masy na krzywych termogravimetrycznych karbonizatów w temperaturach niższych niż zostały otrzymane. Zrozumiałą jest jedynie ubytek masy w temperaturach około 100°C z powodu utraty wilgoci.
 7. Z przedstawionych wyników badań nad usuwaniem NO₂ z powietrza zarówno w warunkach wilgotnych jak i suchych nie można jednoznacznie ocenić wpływu stopnia rozwinięcia struktury porowatej. Jaka więc właściwość adsorbenta jest kluczowa dla osiągnięcia maksymalnego stopnia usunięcia NO₂? Struktura porowata, charakter chemiczny powierzchni a może zawartość i skład popiołu? Stąd poniższe pytania:
 - 7.1. Największą zdolnością sorpcyjną wobec NO₂ (155 mg/g) odznaczał się węgiel aktywny (A3) o kwasowym charakterze powierzchni, otrzymany w procesie aktywacji Na₂SO₄. Podczas gdy w przypadku adsorbentów otrzymanych w procesie aktywacji fizycznej CO₂, doktorantka ich zdolność sorpcyjną wiąże z zasadowością powierzchni. Proszę o wyjaśnienie tej niejednoznaczności dotyczącej roli charakteru chemicznego powierzchni adsorbentu w usuwaniu NO₂. Bardzo wysoką zdolność do sorpcji NO₂ adsorbentu A3 doktorantka próbuje wyjaśnić powołując się na literaturę dominującym udziałem mezoporów w zakresie szerokości porów 5-10 nm. Jednakże takiej cechy nie posiada adsorbent A3 (Fig.2).
 - 7.2. Table 4/D-2. Jak wytłumaczyć najlepsze zdolności sorpcyjne adsorbentu M5A7 wobec NO₂ (102,1 mg/g), który jest praktycznie nieporowaty ($S_{\text{BET}}=2 \text{ m}^2/\text{g}$)?
 8. Doktorantka w swojej pracy określała zdolność sorpcyjną wobec jodu (tzw. liczba adsorpcji jodu). Pomiar sorpcji J₂ jest powszechnie stosowany do oszacowania powierzchni właściwej węgla aktywnych. Co więcej, liczba jodowa jest często ujęta w specyfikacji handlowych węgla aktywnych. Generalnie przyjmuje się, że ze wzrostem powierzchni właściwej S_{BET} rośnie ilość zaadsorbowanego jodu oznaczana w warunkach znormalizowanych. Jak wytłumaczyć liczbę adsorpcji jodu na poziomie 600-750 mg/g dla adsorbentów o powierzchni właściwej S_{BET} 2-4 m²/g?
 9. Publikacja D-7. Jaki jest mechanizm adsorpcji jodu (~300 mg/g) i błękitu metylenowego (~50 mg/g) w przypadku adsorbentu R5AF7 o powierzchni właściwej 9 m²/g?

Inne uwagi, które nie wymagają odpowiedzi podczas obrony pracy.

1. Demineralizacja próbek przed oznaczaniem parametrów struktury porowatej metodą sorpcji N₂ w 77 K i określeniem ich zdolności sorpcyjnych wobec NO₂, jodu i błękitu metylenowego pozwoliłaby odpowiedzieć na szereg pytań i głębiej wniknąć w mechanizm zjawisk.
2. W pracy D-6 omawiając budowę węgla aktywnych doktorantka nie przedstawiła najczęściej cytowanego w literaturze modelu wg Stoeckli'ego opracowanego na podstawie badań metodą HRTEM (*Stoeckli H.F., Microporous carbons and their characterization: The present state of the art. Carbon 28 (1990) 1*).
2. Szczegółowa analiza dystrybucji porów materiałów o powierzchni 2 m²/g i objętości całkowitej porów poniżej 0,01 cm³/g wydaje się wątpliwa, biorąc pod uwagę precyzję oznaczania parametrów teksturalnych metodą sorpcji N₂ w 77 K.
3. W publikacji D-3 izotermy sorpcji N₂ w 77 K (Fig. 1) opisano jako typ I, podczas gdy są to izotermy typu IV z wyraźną pętlą histerezy.

4. W podsumowaniu kilku prac doktorantka zapowiada konieczność optymalizacji warunków karbonizacji i aktywacji CO₂ celem uzyskania węgla aktywnych o większym stopniu rozwinięcia struktury porowatej, ale nie podjęła się tego zadania w ramach realizacji pracy doktorskiej, a szkoda.
5. Fig. 1. Niekompletna izoterma adsorpcji N₂ w 77 K. Brak danych dla niskich wartości p/p₀.
6. Pojemności sorpcyjne wobec błękitu metylenowego powinny być podawane w liczbach całkowitych, a nie z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku.
7. W niektórych publikacjach przedstawiane są wyniki badań wcześniej przez doktorantkę opublikowanych. Należałoby zacytować te prace. Tak jest na przykład w rozdziale pt. *Wykorzystanie odpadów po ekstrakcji nadkrytycznej CO₂ do otrzymywania adsorbentów zanieczyszczeń ciekłych* w monografii, która ukazała się w 2017 roku. Dotyczy to materiałów otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji rumianku, które zostały omówione wcześniej w publikacji w Przemysle Chemicznym z 2016 r.

Podsumowanie

Rozprawa doktorska mgr Aleksandry Bazan-Woźniak stanowi spójny tematycznie zbiór monotematycznych publikacji, na który składają się cztery publikacje w czasopismach z listy JCR, jedna publikacja spoza tej listy oraz dwa rozdziały w monografiach. We wszystkich pracach doktorantka jest pierwszym autorem, a jej wiodącą rolę potwierdzają załączone oświadczenia współautorów (promotorów). Zbiór publikacji przedstawia interesujący materiał badawczy, szczególnie ze względu na wykazanie potencjału pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej wybranych surowców roślinnych jako prekursorów adsorbentów do oczyszczania powietrza i wody. Opublikowanie wyników pracy doktorskiej w dobrych czasopismach naukowych świadczy o istotnym elemencie nowości zrealizowanych badań.

Należy też zwrócić uwagę na całokształt dokonań doktorantki w tym krótkim okresie czasowym (4 lata): 7 publikacji z bazy czasopism JCR, 2 rozdziały w pracach zbiorowych, 1 publikacja w czasopiśmie spoza bazy JCR, 8 prac w materiałach pokonferencyjnych oraz 33 prace zaprezentowane na konferencjach krajowych i o zasięgu międzynarodowym. Jej ponad przeciętna aktywność konferencyjna i znaczący dorobek publikacyjny świadczą o dużym potencjale i predyspozycjach do pracy naukowej.

Podsumowując moją opinię stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Aleksandry Bazan-Woźniak spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2001 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, i wnoszę do Rady Wydziału Chemii im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie do jej publicznej obrony.

A. Przygłowski