

RECENZJA

ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR MAGDALENY PTASZKOWSKIEJ-KONIAK PT.
„MATERIAŁY KOMPOZYTOWE MODYFIKOWANE AMINAMI I JONAMI MIEDZI
ORAZ ICH POTENCJALNE WYKORZYSTANIE W PROCESACH ADSORPCJI Z FAZY
CIEKŁEJ”

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

Rozprawa doktorska opiera się na wynikach zawartych w trzech artykułach opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej (Chemical Engineering Journal-1, IF=6,216, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects-1, IF= 2,714, Journal of Colloid and Interface Science-1, IF=4,233), na rozdziale w monografii krajowej (moim zdaniem rozdział ten ze względu na jego dużą wartość powinien być opublikowany w monografii zagranicznej poświęconej materiałom węglowym i ich zastosowaniu lub usuwaniu barwników z wód i ścieków) oraz na wynikach które nie zostały jeszcze opublikowane. Przedstawiona do recenzji praca doktorska składa się z życiorysu naukowego, wprowadzenia, celu rozprawy doktorskiej, listy publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, listy pozostałych artykułów opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej i materiałach konferencyjnych, listy komunikatów i posterów prezentowanych na konferencjach międzynarodowych i krajowych, omówienia prac wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, podsumowania, literatury, streszczenia rozprawy doktorskiej w języku polskim i angielskim, oświadczeń współautorów publikacji oraz dołączonych odbitek trzech artykułów i jednego rozdziału. Cytowania literaturowe i ich dobór świadczą o tym, że



Doktorantka bardzo dobrze orientuje się w aktualnym stanie wiedzy dotyczącej syntezy, właściwości fizykochemicznych oraz zastosowania nanokompozytów polimerowych i kserożeli węglowych. Literatura cytowana w rozprawie (54,5% cytowań z ostatnich pięciu lat) przekonuje o bardzo dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktorantki i dowodzi również Jej dojrzałości eksperymentatorskiej. Jest Ona współautorką 6 wartościowych artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej (Chemical Engineering Journal – 2, IF= 6,216, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects -1, IF= 2,714, Journal of Colloid and Interface Science-2, IF= 4,233, Przemysł Chemiczny -1, IF= 0.385) o sumarycznym IF=23,997 (w tym na 3 publikacjach o IF= 13,163 oparta jest rozprawa), jednego rozdziału w monografii krajowej, sześciu artykułów opublikowanych w materiałach konferencyjnych, dziesięciu komunikatów (6) i posterów (4) prezentowanych na konferencjach międzynarodowych oraz dwunastu komunikatów (3) i posterów (9) prezentowanych na konferencjach krajowych. Czasopisma te dobrze charakteryzują tematykę badawczą prezentowaną w rozprawie doktorskiej. Dorobek naukowy Doktorantki jest godny uznania. Jest Ona członkiem społeczności naukowej rejestrowanym przez światowe bazy danych (www.scopus.com). Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że pani mgr Magdalena Ptaszkowska-Koniarz już w trakcie studiów otrzymywała stypendia motywacyjne w ramach projektów: „Poczuj chemię do chemii-zwiększenie liczby absolwentów kierunku Chemia na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu” oraz „Chemia Warta Poznania- nowa JAKOŚĆ studiowania – zwiększenie liczby absolwentów oraz atrakcyjności studiów na kierunku Chemia na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu”. Ponadto w roku akademickim 2015/2016 otrzymała stypendium dla najlepszych doktorantów Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz zwiększone stypendium doktoranckie z dotacji projakościowej.

Temat rozprawy doktorskiej dotyczy istotnego zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i aplikacyjnego zagadnienia tj. wykorzystania nowych materiałów węglowych do usuwania barwników oraz kofeiny z wód i ścieków.

Celem rozprawy doktorskiej była synteza materiałów kompozytowych oraz ich wykorzystanie w procesach adsorpcji barwników z roztworów wodnych.

Zakres pracy doktorskiej obejmował:



- Otrzymywanie nanokompozytów polimerowych i kserozeli węglowych;
- Funkcjonalizację powierzchni otrzymanych materiałów węglowych aminami oraz modyfikację chlorkiem lub octanem miedzi(II);
- Charakterystykę właściwości strukturalnych i teksturalnych otrzymanych kompozytów za pomocą : dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, niskotemperaturowej adsorpcji azotu, spektroskopii w podczerwieni, analizy elementarnej i termicznej, spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie, skaningowej mikroskopii elektronowej oraz miareczkowaniem Boehma;
- Zbadanie przydatności otrzymanych kompozytów w procesie usuwania barwników takich jak: żółcień pomarańczowa FCF, rodamina B, zieleń brylantowa i błękit tymolowy oraz kofeiny z roztworów wodnych;
- Określenie wpływu stężenia i wartości pH roztworów adsorbatów, czasu kontaktu faz oraz temperatury na zdolności sorpcyjne otrzymanych materiałów.

Ścieki pochodzące m.in. z przemysłu włókienniczego, celulozowo-papierniczego, spożywczego i kosmetycznego zawierające barwniki stanowią groźne źródło zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Większość barwników nie ulega biodegradacji, osłabia przenikanie światła do wody i hamuje procesy fotosyntezy oraz zwiększa chemiczne i biologiczne zapotrzebowanie tlenu. Do najbardziej popularnych metod usuwania barwników z wód i ścieków należą metody biologiczne w warunkach tlenowych, beztlenowych lub beztlenowo-tlenowych, koagulacja, flokulacja, sorpcja, utlenianie chemiczne i fotochemiczne, procesy membranowe (odwrócona osmoza, nanofiltracja i ultrafiltracja) oraz procesy kombinowane. Z w/w metod wysoką efektywnością oraz selektywnością w procesach oczyszczania wód i ścieków charakteryzuje się sorpcja. Do wydzielania barwników z wód i ścieków stosowano m.in. takie sorbenty jak: zeolity naturalne i syntetyczne, ałunity, bentonity, diatomity, dolomity, hydrotalkity, kaolinity, sepiolity, sorbenty niskokosztowe pochodzenia roślinnego, biopolimery, sorbenty węglowo-mineralne (złożone z matrycy mineralnej na którą naniesiony jest depozyt węglowy), sorbenty polimerowe, żywice jonowymienne oraz materiały węglowe. Najpopularniejszymi i najczęściej stosowanymi sorbentami w procesach usuwania barwników z wód i ścieków są materiały węglowe w postaci proszkowej lub granulowanej, aczkolwiek



aktualnie inne postacie przyciągają coraz większą uwagę, między innymi aktywne włókna węglowe otrzymane głównie z izotropowego węgla oraz smoły, włókna w postaci tkaniny otrzymywane np. z jedwabiu wiskozowego oraz włókna w postaci filcu.

W literaturze naukowej adsorbenty węglowe nazywa się "fascynującym materiałem" względnie „starym lecz nowym materiałem”. Wynika to z ciągłego pojawiania się zarówno nowych możliwości syntezy i zastosowania adsorbentów węglowych, jak też eksperymentalnych i teoretycznych metod badania ich właściwości fizycznych i chemicznych. Z tego względu zainteresowanie nimi od szeregu lat jest duże i rośnie w miarę odkrywania ich nowych właściwości fizykochemicznych, a więc i nieznanych dotychczas możliwości zastosowania. Właściwości fizykochemiczne adsorbentów węglowych zależą od rodzaju surowca stosowanego do ich otrzymywania oraz metod i warunków procesów prowadzących do wytwarzania finalnego produktu. Materiał wyjściowy oraz sposób i warunki jego termicznej obróbki mają wpływ na kreowanie szkieletu węglowego. Właściwości adsorpcyjne węgla są określone przez odpowiednio rozwiniętą geometryczną strukturę porów, chemiczny charakter ich powierzchni wewnętrznej oraz obecność tlenu i wodoru w grupach powierzchniowych. Powierzchniowe ugrupowania tlenowe ze względu na ich charakter chemiczny można podzielić na grupy funkcyjne o właściwościach kwasowych i zasadowych. Właściwości zasadowe określonych centrów powierzchni adsorbentów węglowych nie muszą być związane z obecnością tlenu. Centrum zasadowym może stać się sam szkielet węglowy, oddziaływujący jako zasada Lewisa z cząsteczkami wody, tworząc z nią kompleksy donorowo-akceptorowe. Zasadowość sorbentów węglowych może wynikać zarówno z tworzenia kompleksów donorowo-akceptorowych jak i z protonowania ugrupowań pironopodobnych.

Metodyka badań przedstawionych w czterech załączonych artykułach pod względem merytorycznym nie budzi najmniejszych zastrzeżeń.

Doktorantka zgromadziła bardzo duży materiał eksperymentalny, co nie było proste i wymagało wiele cierpliwości, dokładności i wiedzy. Wykazała się umiejętnością swobodnego posługiwania się wieloma technikami instrumentalnymi.

W rozprawie otrzymano nanokompozyty polimerowe oraz kserożele węglowe, których powierzchnie modyfikowano aminami alifatycznymi i jonami miedzi(II).



Wykorzystanie amin jako modyfikatorów można uzasadnić tym, że grupy aminowe (silne donory elektronów) obecne na powierzchni materiałów generują ich zasadowość oraz zmieniają właściwości hydrofilowo-hydrofobowe. Obecność tych grup może ułatwić adsorpcję barwników kationowych, kofeiny (w formie kationowej) oraz barwników anionowych. Modyfikacja jonami miedzi(II) w/w materiałów może powodować występowanie oddziaływań elektrostatycznych i interakcji donor-akceptor pomiędzy jonami Cu(II) a grupami funkcyjnymi barwników. Określono właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów węglowych. Zbadano ich przydatność w procesach usuwania wybranych barwników oraz kofeiny z roztworów wodnych.

W artykule D1 otrzymano nanokompozyty polimerowe (C) na drodze polikondensacji rezorcyny z formaldehydem w środowisku wodnym. Modyfikowano ich powierzchnię za pomocą metyloaminy (C-MA) i /lub chlorku miedzi(II) (Cu/C-MA, Cu/C). Wyznaczono parametry teksturalne w/w materiałów kompozytowych (C-powierzchnia właściwa-222m²/g, objętość porów 1,16cm³/g, średnia średnica porów 3,32nm; C-MA- powierzchnia właściwa - 40m²/g, objętość porów - 0,29cm³/g, średnia średnica porów- 7, 41nm; Cu/C- powierzchnia właściwa -360m²/g, objętość porów -1,18cm³/g, średnia średnica porów -6,81nm; Cu/C-MA- powierzchnia właściwa -98m²/g, objętość porów - 0,60cm³/g, średnia średnica porów - 3,32nm) oraz zawartość kwasowych, zasadowych i całkowitą funkcyjnych grup tlenowych na powierzchni (C-K-2,00, Z-1,48, C-3,48mmol/g; C-MA-K-3,98, Z-1,99, C-5,97mmol/g; Cu/C-K-2,50, Z-1,98, C-4,48mmol/g; Cu/C-MA-K-2,99, Z-3,98, C-6,97mmol/g). Wykazano, że funkcjonalizacja nanokompozytu polimerowego za pomocą metyloaminy prowadzi do znacznego zmniejszenia powierzchni właściwej (z 222 do 40m²/g), objętości porów (z 1,16 do 0,29cm³/g) oraz powoduje zanik mikroporów, które przypuszczalnie zostały zablokowane przez grupy aminowe. Stwierdzono, że w przypadku modyfikacji materiałów (C,C-MA) jonami miedzi(II) następuje wzrost powierzchni właściwej oraz całkowitej objętości porów. Ponadto wykazano, że zarówno funkcjonalizacja nanokompozytów metyloaminą jak i chlorkiem miedzi(II) powoduje zwiększenie zawartości kwasowych i zasadowych tlenowych grup funkcyjnych. Jedynie w przypadku impregnacji kompozytu modyfikowanego metyloaminą (C-MA) i chlorkiem miedzi(II) (Cu/C-MA) ilość kwasowych grup tlenowych maleje w stosunku do wyjściowego materiału (C-MA). Zbadano również przydatność



otrzymanych materiałów w procesie usuwania żółcieni pomarańczowej FCF oraz rodaminy B z roztworów wodnych. Ustalono, że czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi między adsorbentem i adsorbentem wynosi 4 godz. Do analizy eksperymentalnych danych kinetycznych zastosowano równania pseudo-pierwszego rzędu (PFO) oraz pseudo-drugiego rzędu (PSO). Stwierdzono, że najkorzystniejszym równaniem do opisu kinetyki adsorpcji żółcieni pomarańczowej FCF oraz rodaminy B na zsyntetyzowanych nanokompozytach polimerowych jest równanie pseudo-drugiego rzędu. Wykazano, że ilość obu barwników zaadsorbowanych na powierzchni stosowanych materiałów rośnie wraz ze wzrostem początkowych stężeń roztworów adsorbatów. Na szczególne podkreślenie z aplikacyjnego punktu widzenia zasługuje wzrost pojemności sorpcyjnych kompozytów w stosunku do obu barwników po ich impregnacji chlorkiem miedzi(II) co może być spowodowane ich właściwościami kwasowo-zasadowymi. Stwierdzono, że najkorzystniejszym adsorbentem żółcieni pomarańczowej FCF oraz rodaminy B jest kompozyt modyfikowany zarówno metyloaminą jak i chlorkiem miedzi(II) (Cu/C-MA). Najmniejszą pojemność sorpcyjną w stosunku do rodaminy B wykazuje wyjściowy nanokompozyt polimerowy (C), który zawiera najmniej grup kwasowych, co niekorzystnie wpływa na wiązanie kationowego barwnika. Natomiast najgorszym adsorbentem żółcieni pomarańczowej FCF-anionowego barwnika okazał się materiał modyfikowany metyloaminą (C-MA) charakteryzujący się najmniejszą powierzchnią właściwą ($40\text{m}^2/\text{g}$) oraz brakiem mikroporów. W przypadku adsorpcji żółcieni pomarańczowej FCF może występować wiązanie wodorowe i oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy grupą sulfonową a grupą aminową obecną na powierzchni materiałów modyfikowanych metyloaminą. Jony miedzi(II) obecne na powierzchni nanokompozytu polimerowego Cu/C-MA mogą oddziaływać elektrostatycznie z żółcią pomarańczową FCF, co może tłumaczyć jego najwyższą pojemność sorpcyjną w stosunku do tego adsorbentu. Natomiast podczas adsorpcji kationowego barwnika rodaminy B istnieją możliwości tworzenia adduktów kwas – zasada Lewisa pomiędzy powierzchniowymi jonami miedzi(II) a grupami karboksylanowymi barwnika. Ponadto wyznaczono izotermy adsorpcji w/w adsorbatów na nanokompozytach polimerowych. Do eksperymentalnych danych adsorpcji dopasowano liniową postać równania Langmuira. Stwierdzono, że we wszystkich przypadkach obserwuje się dobrą zgodność pomiędzy punktami eksperymentalnymi, a



izotermą teoretyczną Langmuira, co potwierdzają wartości współczynników korelacji R^2 . Wykazano, że maksymalne teoretyczne wartości pojemności sorpcyjnych w stosunku do w/w barwników są nieznacznie wyższe od tych, które wyznaczono eksperymentalnie. Stwierdzono, że adsorpcja żółcieni pomarańczowej FCF oraz rodaminy B rośnie wraz ze wzrostem temperatury, co wskazuje na endotermiczny charakter procesu, o czym świadczą otrzymane ujemne wartości zmiany entalpii swobodnej (ΔG) i dodatnie zmiany entalpii (ΔH). Zauważono również, że adsorpcja żółcieni pomarańczowej FCF zachodzi efektywniej w środowisku kwasowym, a rodaminy B w środowisku zasadowym. Przeprowadzono także badania desorpcji stosowanych barwników z powierzchni nanokompozytów polimerowych. Możliwość regeneracji sorbentu jest niezwykle istotna z punktu widzenia jego powtórnego zastosowania oraz odzysku barwników. Efektywność procesu desorpcji może informować o możliwym mechanizmie sorpcji. Z tego względu podjęto próbę regeneracji nanokompozytów stosując eluenty takie jak woda, 0,1M roztwór NaOH oraz 0,01M roztwór bromku heksadecylotrimetyloamoniowego. Wykazano, że dla materiałów modyfikowanych metyloaminą C-MA i Cu/C-MA najefektywniejszym eluentem żółcieni pomarańczowej FCF jest 0,1M roztwór NaOH, który desorbuje barwnik z wydajnością 68% i 49%. W przypadku materiałów C i Cu/C barwnik anionowy desorbuje się najlepiej wodą z wydajnością 54% i 34%. Wykazano, że desorpcja rodaminy B z powierzchni nanokompozytów impregnowanych chlorkiem miedzi(II) przebiega najefektywniej za pomocą 0,1M roztworu NaOH, w przeciwieństwie do jej desorpcji z powierzchni materiałów funkcjonalizowanych za pomocą metyloaminy dla których najlepszym eluentem okazał się 0,01M roztwór bromku heksadecylotrimetyloamoniowego.

Kolejny etap badań zaprezentowano w artykule D2 poświęconym syntezie , modyfikacjom i zastosowaniu kserożeli węglowych pod kątem ich przydatności i skuteczności w procesach wydzielenia rodaminy B z roztworów wodnych. Wyjściowy nanokompozyt polimerowy (publikacja D1) został poddany w określonych warunkach procesowi karbonizacji w atmosferze azotu. Otrzymano kserożel węglowy(CX), którego powierzchnię utleniało za pomocą roztworu perokso-disiarczanu(VI) amonu w 2M kwasie siarkowym w temperaturze 30°C. Następnie utleniony materiał (CX-APS) został modyfikowany etylenodiaminą w temperaturze 40°C (CX-APS-EDA). Otrzymane kserożele



węglowe (CX, CX-APS, CX-APS-EDA) impregnowano chlorkiem miedzi(II), a uzyskane adsorbenty oznaczono następującymi symbolami: Cu/CX, Cu/CX-APS i Cu/CX-APS-EDA. Wyznaczono parametry teksturalne w/w kserożeli węglowych (CX-powierzchnia właściwa – 663m²/g, objętość porów – 1,49cm³/g, średnia średnica porów- 20,30nm; CX-APS-powierzchnia właściwa- 155m²/g, objętość porów – 0,82cm³/g, średnia średnica -21,19 nm; CX-APS-EDA- powierzchnia właściwa- 172m²/g, objętość porów – 0,88cm³/g, średnia średnica -20,46nm; Cu/CX- powierzchnia właściwa- 500m²/g, objętość porów – 1,41cm³/g, średnia średnica porów -11,12 nm; Cu/CX-APS- powierzchnia właściwa- 95m²/g, objętość porów – 0,61cm³/g, średnia średnica porów - 25,50 nm; Cu/CX-APS-EDA - powierzchnia właściwa- 144m²/g, objętość porów – 0,79cm³/g, średnia średnica porów -22,02 nm) oraz zawartość kwasowych, zasadowych i całkowitą tlenowych grup funkcyjnych (CX-K-1,27, Z-0,49, C-1,76mmol/g; CX-APS-K-6,16, Z-0.00, C-6,16mmol/g; CX-APS-EDA- K-0,73, Z-1,49, C-2,22mmol/g; Cu/CX-K-1,99, Z-3,16, C-5,15mmol/g, Cu/CX-APS-K-2,61, Z-1,60, C-4,21mmol/g; Cu/CX-APS-EDA-K-2,98, Z-3,98, C-6,96mmol/g). Wykazano, że otrzymane kserożele węglowe mają lepiej rozwiniętą powierzchnię właściwą (95-663m²/g) i pory o większych średnicach (11,12-25,50nm) niż nanokompozyty polimerowe. W odróżnieniu od nanokompozytów polimerowych impregnacja chlorkiem miedzi(II) kserożeli węglowych prowadzi do zmniejszenia powierzchni właściwej oraz objętości porów. Ponadto zaobserwowano znaczny wpływ przeprowadzonych modyfikacji na charakter chemiczny powierzchni kserożeli węglowych. Stwierdzono istotny wzrost grup kwasowych oraz całkowity zanik grup zasadowych po utlenieniu kserożelu węglowego za pomocą roztworu peroksydisiarczynu(VI) amonu w kwasie siarkowym. Wykazano, że zarówno funkcjonalizacja kserożelu węglowego etylenodiaminą jak i impregnacja chlorkiem miedzi(II) prowadzi do zwiększenia ilości zasadowych grup tlenowych na jego powierzchni. Stwierdzono za pomocą analizy dyfraktometrycznej obecność krystalicznych faz pozaszkieletowych tworzących się w trakcie modyfikacji kserożeli węglowych. Otrzymane kserożele węglowe modyfikowane jonami miedzi(II) oraz etylenodiaminą zastosowano do wydzielania rodaminę B z roztworów wodnych. Określono wpływ czasu kontaktu faz, pH roztworu barwnika oraz temperatury procesu na pojemności sorpcyjne kserożeli węglowych. Wyznaczono izotermy adsorpcji rodaminę B na kserożelach węglowych. Ustalono, że proces



adsorpcji rodaminy B na wszystkich stosowanych w pracy kserożelach węglowych najlepiej opisuje równanie Langmuira. Stwierdzono, że największą pojemnością sorpcyjną w stosunku do rodaminy B wykazuje kserożel Cu/CX-APS-EDA (132mg/g). Adsorpcja rodaminy B na kserożelach węglowych analogicznie jak w przypadku nanokompozytów polimerowych rośnie wraz ze wzrostem temperatury (25-60°C) co wskazuje na endotermiczny charakter procesu. Kontynuację badań nad kserożelami węglowymi modyfikowanymi etylenodiaminą i jonami miedzi(II) przedstawiono w artykule D3 poświęconym ocenie zdolności sorpcyjnych w/w materiałów w stosunku do żółci pomarańczowej FCF (anionowy) oraz zieleni brylantowej (kationowy barwnik). Określono wpływ temperatury na pojemności sorpcyjne kserożeli węglowych względem żółci pomarańczowej FCF i zieleni brylantowej oraz zbadano termodynamikę obu procesów. Wykazano, że modyfikacja kserożeli węglowych grupami aminowymi i jonami miedzi(II) powoduje zwiększenie ich pojemności sorpcyjnej w stosunku do obu barwników. Pojemności sorpcyjne kserożeli węglowych w stosunku do zieleni brylantowej mieszczą się w zakresie 98-162mg/g, natomiast w przypadku żółci pomarańczowej FCF wynoszą od 53 do 69 mg/g. Najlepszym adsorbentem obu barwników okazał się kserożel modyfikowany etylenodiaminą i chlorkiem miedzi(II) (Cu/CX-APS-EDA). Jak wynika z artykułu (D1) i danych literaturowych nanokompozyt polimerowy Cu/C-MA posiada wyższą pojemność sorpcyjną w stosunku do żółci pomarańczowej FCF od kserożelu węglowego Cu/CX-APS-EDA oraz wykazuje zbliżoną zdolność sorpcyjną do słabo zasadowego anionitu Amberlite FPA-51. W artykule D4 skoncentrowano się na syntezie i charakterystyce fizykochemicznej kserożeli węglowych modyfikowanych grupami aminowymi oraz chlorkiem lub octanem miedzi(II). Kserożele węglowe otrzymano dwiema metodami opierając się na polikondensacji rezorcyny z formaldehydem. W pierwszej z nich zsyntetyzowano je w sposób podany w artykułach D2 i D3. Druga metoda różniła się od pierwszej tym, że w trakcie procesu polikondensacji rezorcyny z formaldehydem został dodany octan miedzi(II) (Cu-CX). Otrzymany materiał funkcjonalizowano grupami aminowymi za pomocą etylenodiaminy (Cu-CX-EDA). Analiza elementarna materiałów modyfikowanych pokazała, że sorbenty takie jak: Cu/CX, Cu-CX i Cu-CX-EDA charakteryzują się dużą zawartością węgla (ponad 82% mas.). Natomiast kserożel węglowy utleniony a następnie funkcjonalizowany etylenodiaminą oraz impregnowany chlorkiem



miedzi(II)-Cu/CX-APS zawiera jedynie 47,12% mas. węgla oraz siarkę w ilości 8,34% mas.. Wykazano, że kserożel węglowy Cu-CX charakteryzuje się najlepiej rozwiniętą powierzchnią właściwą ($546\text{m}^2/\text{g}$). Modyfikacja tego materiału etylenodiaminą – Cu-CX-EDA prowadzi do zmniejszenia powierzchni właściwej ($426\text{m}^2/\text{g}$) i objętości porów ($1,08\text{cm}^3/\text{g}$) oraz zwiększenia średniej średnicy porów. Podczas gdy w przypadku kserożelu węglowego po utlenieniu jego powierzchni oraz modyfikacji etylenodiaminą i chlorkiem miedzi(II) charakteryzuje się znacznie mniejszą powierzchnią właściwą ($144\text{m}^2/\text{g}$) w stosunku do materiału Cu/CX. Stwierdzono, że materiał Cu-CX-EDA charakteryzuje się największą ilością grup zasadowych ($4,05\text{mmol}/\text{g}$) natomiast Cu/CX-APS-EDA wykazuje najbardziej kwasowy charakter powierzchni ($2,98\text{mmol}/\text{g}$). Kserożele węglowe funkcjonalizowane grupami aminowymi charakteryzują się wyższą zawartością zasadowych grup w porównaniu z materiałami modyfikowanymi wyłącznie jonami miedzi(II). Zbadano przydatność wszystkich otrzymanych kserożeli węglowych w procesie usuwania kofeiny z roztworów wodnych. Wykazano, że pojemności sorpcyjne materiałów modyfikowanych jonami miedzi(II) w stosunku do kofeiny mieszczą się w zakresie $91\text{-}118\text{mg}/\text{g}$. Najskuteczniejszym adsorbentem kofeiny z roztworów wodnych okazał się kserożel węglowy modyfikowany grupami aminowymi oraz jonami miedzi(II) wprowadzonymi w trakcie procesu polikondensacji. Przeprowadzono badania desorpcji kofeiny za pomocą wody, $0,1\text{M}$ roztworu NaOH oraz $0,01\text{M}$ roztworu bromku heksadecylotrimetyloamoniowego z powierzchni kserożeli węglowych (Cu-CX, Cu-CX-EDA, Cu/CX-APS-EDA) Stwierdzono, że najskuteczniejszym eluentem kofeiny z w/w kserożeli węglowych okazał się $0,1\text{M}$ roztwór NaOH. Zregenerowane sorbenty wykazały $91\text{-}95\%$ początkowej zdolności adsorpcyjnej po dwóch cyklach desorpcji w środowisku zasadowym, co jest istotne z aplikacyjnego punktu widzenia. Cykl publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej kończy artykuł, (który aktualnie znajduje się w recenzjach) poświęcony funkcjonalizacji kserożeli węglowych grupami aminowymi. Utleniony kserożel węglowy CX-APS modyfikowano za pomocą następujących amin: etylenodiaminy, metyloaminy, etyloaminy i propyloaminy. Otrzymane adsorbenty: CX-APS-EDA, CX-APS-MA, CX-APS-EA oraz CX-APS-PA zastosowano do wydzielania błękitu tymolowego (wskaźnik pH) z roztworów wodnych. Materiały te poddano charakterystyce fizykochemicznej za pomocą spektroskopii w podczerwieni, dyfrakcji



promieniowania rentgenowskiego oraz analizy termicznej. Określono wpływ wartości pH roztworów adsorbentu i temperatury na pojemności sorpcyjne kserożeli węglowych oraz wyznaczono parametry kinetyczne i termodynamiczne procesu adsorpcji błękitu tymolowego. Do opisu procesu adsorpcji barwnika na materiałach węglowych wykorzystano dwa modele izoterm Langmuira i Freundlicha. Wykazano za pomocą analizy elementarnej, że zarówno wyjściowy kserożel (CX) jak i modyfikowany metyloaminą, etyloaminą lub propyloaminą charakteryzują się dużą zawartością węgla (powyżej 70% mas.) Modyfikowany kserożel węglowy etylenodiaminą zawiera w odróżnieniu od pozostałych materiałów największą zawartość azotu (9,23% mas.). Stwierdzono, że otrzymane sorbenty wykazują zróżnicowane wartości powierzchni właściwej ($172\text{-}663\text{m}^2/\text{g}$), objętości porów ($0,88\text{-}1,49\text{cm}^3/\text{g}$) oraz średniej średnicy porów ($20,30\text{-}33,65\text{nm}$). Ze stosowanych adsorbentów do wydzielania błękitu tymolowego z roztworów wodnych największą pojemność sorpcyjną (140mg/g) ma kserożel węglowy - CX-APS-EDA zawierający największą zawartość azotu. Moim zdaniem gdyby Doktorantka kontynuowała badania należałoby do modyfikacji nanomateriałów polimerowych oraz kserożeli węglowych zastosować mono-, di-, oraz trietanolaminę. Otrzymane sorbenty można by było nie tylko stosować do usuwania barwników z roztworów wodnych ale również ditlenku węgla, ditlenku siarki oraz siarkowodoru z powietrza. Ponadto Doktorantka powinna odpowiedzieć na pytanie czy podczas procesu sorpcji wybranych barwników lub kofeiny względnie ich desorpcji nie następowały straty amin i/lub miedzi(II).

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że podczas dyskusji wyników 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 wysoką ocenę. Pracę doktorską mgr Magdaleny Ptaszkowskiej-Koniarz należy ocenić pod kątem przydatności zawartych w niej rezultatów badań jako źródło eksperymentalnych danych, które wraz z przedstawioną dogłębną interpretacją oraz szeroko widzianą perspektywą dalszych badań przyczynią się zapewne do rozwoju fizykochemii otrzymania materiałów węglowych i ich wykorzystania w procesach wydzielania barwników i/lub kofeiny z wód i ścieków.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że Pani mgr Magdalena Ptaszkowska-Koniarz w pełni opanowała syntezę materiałów węglowych oraz techniki sorpcyjne, przeprowadziła



szeroko zakrojone badania i uzyskała oryginalne wyniki o znaczeniu zarówno poznawczym jak i aplikacyjnym.


Uważam, że praca doktorska Pani mgr Magdaleny Ptaszkowskiej-Koniarz jest rozprawą bardzo wartościową i stanowi cenny wkład do fizykochemii i technologii materiałów węglowych.

Reasumując przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zawarte w Dz.U. nr 65, ustawa 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 Ministra 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 Magdaleny Ptaszkowskiej-Koniarz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w przekonaniu o bardzo wysokiej wartości merytorycznej pracy zawierającej elementy nowości naukowej opartej na trzech artykułach naukowych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej o sumarycznym IF = 13,163, jednym rozdziale w monografii krajowej oraz jednym artykule przesłanym do druku, popartej dużym dorobkiem naukowym wnioskuję o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Lublin 16.08.2018


Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki

