



**Dr hab. inż. Jacek Grams, prof. PŁ**

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej  
Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej  
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116*



Łódź, dnia 25 lipca 2018 r.

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Ptaszkowskiej-Koniarz pt.: „Materiały kompozytowe modyfikowane aminami i jonami miedzi oraz ich potencjalne wykorzystanie w procesach adsorpcji z fazy ciekłej”**

**Promotor: prof. dr hab. Robert Pietrzak, promotor pomocniczy: dr Joanna Gościńska**

Zanieczyszczenia wody powstające w wyniku działalności człowieka stanowią jedno z najpoważniejszych zagrożeń dla środowiska przyrodniczego. Wprowadzanie do wody licznych związków organicznych jak i nieorganicznych może prowadzić do zmiany jej smaku, zapachu, barwy, czy pH oraz zmętnienia i zwiększenia ilości drobnoustrojów. Do istotnych zanieczyszczeń wody można przede wszystkim zaliczyć: pestycydy, detergenty, nawozy sztuczne, jony metali ciężkich, leki i barwniki organiczne. Te ostatnie ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne oraz niską biodegradowalność stanowią istotny problem w procesie oczyszczania ścieków. Biorąc to pod uwagę Pani mgr Magdalena Ptaszkowska-Koniarz w swojej pracy doktorskiej podjęła się wykonania badań mających na celu opracowanie materiałów umożliwiających efektywne usuwanie tego rodzaju zanieczyszczeń z roztworów wodnych.

Doktorantka podczas realizacji swojej pracy zsyntezowała szereg nanokompozytów polimerowych oraz kserozeli węglowych, które następnie poddała funkcjonalizacji przy użyciu grup aminowych oraz modyfikacji za pomocą wybranych soli miedzi. Dodatkowo

w przypadku kserożeli węglowych przeprowadziła proces ich powierzchniowego utlenienia, który został wykonany przed wspomnianą wcześniej modyfikacją powierzchni przy użyciu organicznych grup funkcyjnych i roztworów zawierających jony miedzi (II).

Właściwości fizykochemiczne wytworzonych materiałów zostały scharakteryzowane przy użyciu zaawansowanych technik analitycznych, takich jak: dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, spektroskopia w podczerwieni, spektrometrii mas, czy skaningowa mikroskopia elektronowa. Ponadto Pani mgr Magdalena Ptaszkowska-Koniarz w swoich badaniach zastosowała niskotemperaturową sorpcję azotu, analizę elementarną, analizę termogravimetryczną oraz metodę miareczkowania Boehma, która została wykorzystana do oznaczenia zawartości grup funkcyjnych zawierających tlen obecnych na powierzchni zsyntezowanych adsorbentów.

Efektywność otrzymanych materiałów w usuwaniu zanieczyszczeń została określona w procesie adsorpcji wybranych barwników (takich jak: żółcień pomarańczowa i rodamina B) z ich roztworów wodnych. Ponadto kserożele węglowe zostały wykorzystane jako sorbenty zieleni brylantowej, błękitu tymolowego oraz kofeiny. Dodatkowo Doktorantka zbadała wpływ warunków adsorpcji (temperatura, stężenie i pH roztworu zawierającego adsorbaty oraz czas kontaktu z adsorbentem) na wydajność usuwania wspomnianych wcześniej zanieczyszczeń oraz wyznaczyła parametry kinetyczne i termodynamiczne wybranych procesów.

Rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Ptaszkowskiej-Koniarz zawiera wprowadzenie, cel pracy, cykl 4 publikacji naukowych, które zostały opatrzone 17 stronicowym komentarzem, krótki opis wyników badań przeprowadzonych podczas realizacji pracy doktorskiej, które nie zostały jeszcze opublikowane, podsumowanie, literaturę, streszczenia w języku polskim i angielskim oraz oświadczenia współautorów.

Cykl załączonych przez Doktorantkę publikacji składa się z 3 artykułów opublikowanych w czasopismach z listy JCR: Journal of Colloid and Interface Science (IF=4,2), Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects (IF=2,7) oraz Chemical Engineering Journal (IF=6,2). Uzupełnienie cyklu stanowi rozdział w monografii "Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami" wydanej pod redakcją Piotra Manczarskiego. Wspomniane powyżej prace naukowe zostały wydane w latach 2017-2018. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka jest pierwszym autorem we wszystkich załączonych publikacjach. Załączone do rozprawy doktorskiej oświadczenia współautorów jednoznacznie wskazują na to, że Pani mgr Magdalena Ptaszkowska-Koniarz miała

dominujący udział zarówno w wykonywaniu badań jak i w przygotowywaniu wymienionych publikacji.

W pierwszej z nich (Journal of Colloid and Interface Science 2017, 504, 549-560) Doktorantka opisała badania związane z charakterystyką nanokompozytów polimerowych uzyskanych na drodze polikondensacji rezorcyny i formaldehydu w środowisku wodnym, a następnie poddanych modyfikacji grupami aminowymi oraz jonami miedzi (II). Uzyskane wyniki wykazały, że funkcjonalizacja kompozytu przy użyciu metyloaminy prowadzi do zmniejszenia rozmiaru powierzchni właściwej oraz objętości porów, co było najprawdopodobniej związane z ich częściowym blokowaniem przez wprowadzane grupy aminowe. Z drugiej strony okazało się, że funkcjonalizacja kompozytu polimerowego aminą oraz impregnacja roztworem zawierającym jony miedzi (II) powoduje zwiększenie ilości grup tlenowych obserwowanych na powierzchni modyfikowanych materiałów. Po wykonaniu testów adsorpcyjnych przeprowadzonych dla żółci pomarańczowej FCF i rodaminy B Doktorantka zauważyła znaczny wzrost pojemności sorpcyjnych w przypadku materiałów modyfikowanych przy użyciu jonów miedzi (II). W dalszej części artykułu Pani mgr Magdalena Ptaszkowska-Koniarz przedyskutowała przyczyny, które mogą powodować wzrost zdolności do adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni nanokompozytu zawierającego miedź.

Kolejny artykuł (Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 2018, 543, 109-117) został poświęcony syntezie i modyfikacjom kserożeli węglowych otrzymanych z wyjściowego nanokompozytu polimerowego oraz ich testom w adsorpcji rodaminy B. Wytworzone kserożele węglowe posiadały lepiej rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz pory o większej średnicy w porównaniu do materiałów wyjściowych. Doktorantka zauważyła również istotny wpływ przeprowadzonej modyfikacji na właściwości kwasowo-zasadowe otrzymanych kserożeli węglowych. Po przeprowadzeniu testów adsorpcyjnych Pani mgr Magdalena Ptaszkowska-Koniarz zaobserwowała, że podobnie jak w przypadku nanokompozytów polimerowych najwyższą zdolność adsorpcyjną wykazywały kserożele węglowe modyfikowane zarówno przy użyciu grup aminowych jak i jonów miedzi (II).

W dalszych etapach swojej pracy Doktorantka kontynuowała wspomniane powyżej badania i opisała je w rozdziale pt. „Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z fazy ciekłej za pomocą kserożeli węglowych” zamieszczonym w monografii pt. “Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami” wydanej pod redakcją Piotra Manczarskiego. Wykonane pomiary wykazały m.in., że przygotowane kserożele węglowe były bardziej efektywne

w usuwaniu zieleni brylantowej niż żółcieni pomarańczowej FCF (będącymi barwnikami zastosowanymi jako związki testowe).

Ostatnia praca (Chemical Engineering Journal 2018, 345, 13-21) została poświęcona badaniom wpływu rodzaju prekursora jonów miedzi oraz sposobu jego wprowadzenia na zdolności adsorpcyjne modyfikowanych materiałów. W tym przypadku testy adsorpcyjne prowadzono przy użyciu kofeiny. Wykazały one, że najbardziej efektywnym był materiał przygotowany poprzez wprowadzenie jonów miedzi przy użyciu octanu miedzi (II) w trakcie polikondensacji rezorcyny i formaldehydu.

Jak wspomniałem wcześniej rozprawa Pani mgr Magdaleny Ptaszkowskiej-Koniarz zawiera również krótki opis wyników badań przeprowadzonych podczas realizacji pracy doktorskiej, które nie zostały jeszcze opublikowane. Dotyczy on eksperymentów związanych z określeniem wpływu rodzaju prekursora wykorzystywanego do wprowadzania grup aminowych na powierzchnię modyfikowanych kserożeli węglowych. W tym celu Doktorantka wykorzystwała metyloaminę, etyloaminę, propyloaminę oraz etylenodiaminę. Po wykonaniu badań stwierdziła, że materiałem pozwalającym na zaadsorbowanie największych ilości testowanego barwnika (którym w tym przypadku był błękit tymolowy) była próbka funkcjonalizowana etylenodiaminą.

Podsumowując omawiane wyniki badań Doktorantka zauważyła, że:

- wprowadzenie zarówno jonów miedzi (II) jak i grup aminowych pozwala na zwiększenie zdolności adsorpcyjnych modyfikowanych materiałów w porównaniu do próbek bazowych,
- wprowadzenie jonów miedzi (II) na etapie polikondensacji rezorcyny i formaldehydu przy użyciu octanu miedzi (II) pozwala na uzyskanie większej zawartości miedzi w kserożelach węglowych w porównaniu do materiałów impregnowanych chlorkiem miedzi (II) oraz zwiększenie efektywności w usuwaniu badanych zanieczyszczeń z roztworów wodnych,
- funkcjonalizacja wytworzonych adsorbentów przy użyciu grup aminowych prowadzi do wzrostu na ich powierzchni ilości tlenowych grup funkcyjnych o charakterze zasadowym,
- modyfikowane kserożele węglowe są efektywniejszymi adsorbentami barwników kationowych (rodaminy B i zieleni brylantowej) niż żółcieni pomarańczowej FCF, która jest klasyfikowana jako anionowe zanieczyszczenie barwne,
- zużyte adsorbenty kompozytowe mogą być wykorzystane ponownie po przeprowadzeniu procesu ich regeneracji przy użyciu odpowiednich odczynników chemicznych.

Oceniając pracę doktorską Pani mgr Magdaleny Ptaszkowskiej-Koniarz należy zauważyć, że została ona przygotowana w sposób bardzo staranny. Strona edycyjna sprawia bardzo dobre wrażenie, rysunki i tabele są czytelne i estetyczne. Komentarz dotyczący

załączonych publikacji jest napisany bardzo dobrym językiem. Informacje zostały przedstawione klarownie.

Jest oczywiste, że opis przeprowadzonych badań, zwłaszcza w formie krótkiego komentarza, nie wyjaśnia wszystkich problemów związanych z przedmiotem prowadzonych pomiarów dlatego proszę Panią mgr Magdalenę Ptaszkowską-Koniarz o odniesienie się podczas publicznej dyskusji nad jej rozprawą doktorską do następujących kwestii.

Na stronie 11 Doktorantka wspomina, że "Dzięki dużej powierzchni właściwej i możliwości bardzo łatwego sterowania dystrybucją rozmiarów porów, kserożele węglowe powinny być idealnymi sorbentami i charakteryzować się lepszymi zdolnościami sorpcyjnymi od stosowanych powszechnie węgla aktywnych.", w dalszej części podając odnośniki do publikacji poruszających tą tematykę. Brakuje jednak bezpośredniego porównania zdolności adsorpcyjnych omawianych grup adsorbentów (tzn. kserożeli węglowych i węgla aktywnych), które mogłyby zostać omówione na konkretnych przykładach literaturowych.

Na stronie 21 Pani mgr Magdalena Ptaszkowska-Koniarz uzasadnia wybór modyfikatorów stosowanych w czasie prowadzenia badań wskazując na pozytywne aspekty wykorzystania jonów miedzi. Czy mógłbym uzyskać również informacje dotyczące porównania działania miedzi i innych metali jako potencjalnych modyfikatorów zsyntezowanych materiałów?

W podsumowaniu na stronie 43 Doktorantka zaznaczyła, że wszystkie wytworzone adsorbenty zostały zastosowane w procesie adsorpcji barwników organicznych takich jak rodamina B i żółcień pomarańczowa FCF. Jednak w pracy przedstawia wyniki uzyskane dla poszczególnych grup materiałów tylko w oddzielnych tabelach. Wydaje mi się, że zgrupowanie ich w jednym miejscu pozwoliłoby na łatwiejsze porównanie zdolności adsorpcyjnych i wybór najbardziej obiecujących spośród testowanych próbek. Zastanawiam się, czy możliwe byłoby przygotowanie takiego zbiorczego zestawienia i przedstawienie go na przykład podczas prezentacji dorobku w trakcie publicznej dyskusji?

Zawarte w recenzji elementy dyskusyjne nie wpływają na końcową wysoką ocenę pracy. Załączony materiał wskazuje, że Doktorantka umie zaplanować eksperymenty i w rzeczowy sposób przedstawić uzyskane wyniki. Praca doktorska dotyczy aktualnej tematyki badawczej, co zostało potwierdzone publikacją artykułów we wiodących zagranicznych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Praca w istotny sposób wzbogaca wiedzę w zakresie opracowania nowych materiałów oraz ich modyfikacji przy użyciu substancji zawierających grupy aminowe oraz jony miedzi (II), które mogą być stosowane w procesie usuwania zanieczyszczeń znajdujących się w roztworach wodnych.

Dorobek Pani mgr Magdaleny Ptaszkowskiej-Koniarz obejmuje współautorstwo 6 publikacji w czasopiśmie z listy JCR (w tym 3 dotyczących bezpośrednio tematu pracy doktorskiej), 1 rozdziału w monografii i 6 prac w materiałach pokonferencyjnych. Ponadto Doktorantka brała udział licznym konferencjach naukowych zarówno krajowych jak i międzynarodowych. Powyższy dorobek świadczy o jej bardzo dużej aktywności naukowej i zaangażowaniu w prowadzone badania.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Ptaszkowskiej-Koniarz spełnia całkowicie wymagania 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. W związku z tym, zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu z wnioskiem o dopuszczenie Pani mgr Magdaleny Ptaszkowskiej-Koniarz do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto, biorąc pod uwagę zarówno staranność wykonania pracy, sposób przedstawienia wyników oraz ich znaczenie potwierdzone faktem publikacji w renomowanych czasopiśmie naukowych zgłaszam wniosek o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej.

Jacek Grams