

Zabrze 26.06.2019

## Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Iwony Agnieszki Łazarskiej pt. *Badania nad adsorpcją jonów  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  i  $NH_4^+$  z roztworów wodnych na modyfikowanych adsorbentach węglowych*

Podstawowym celem rozprawy doktorskiej było badanie zjawisk adsorpcji jonów azotanowych(III) i (V) oraz jonów amonowych z roztworów wodnych przy użyciu modyfikowanych adsorbentów węglowych.

Zakres części doświadczalnej obejmował:

- ✓ Wybór optymalnego adsorbentu węglowego do adsorpcji jonów  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  oraz  $NH_4^+$ ;
- ✓ Charakterystykę powierzchniowych właściwości badanych adsorbentów tj. wyznaczenie pola powierzchni, objętości porów, ilości i rodzaju powierzchniowych grup funkcyjnych;
- ✓ Badanie wpływu zastosowanych modyfikacji adsorbentów węglowych na ich pojemności sorpcyjne względem badanych jonów;
- ✓ Badanie w warunkach dynamicznych procesów adsorpcji i desorpcji jonów azotanowych (III) i (V) oraz jonów amonowych na adsorbentach węglowych;
- ✓ Analizę wpływu struktury porowatej oraz ilości grup funkcyjnych na pojemność sorpcyjną badanych adsorbentów węglowych;
- ✓ Ocenę możliwości wykorzystania procesu ekstrakcji do fazy stałej na modyfikowanych adsorbentach węglowych do wydzielania i wzbogacania jonów  $NO_3^-$  z roztworów wodnych;
- ✓ Ocenę możliwości wykorzystania jako adsorbentów do sorpcji badanych jonów węgla aktywnego otrzymanego z liści palmy daktylowej, kopolimerów porowatych, haloizytu i florisilu.

Metody analityczne stosowane w pracy to głównie: analiza elementarna, spektroskopia w podczerwieni (FTIR), skaningowa mikroskopia elektronowa, dyfraktometria rentgenowska, chromatografia jonowa. W celu wyznaczenia struktury porowatej adsorbentów węglowych wyznaczono niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu. Natomiast powierzchnię właściwą badanych materiałów węglowych oznaczono metodą Brunauera-Emmetta-Tellera w zakresie ciśnień względnych od 0.05 do 0.2, uwzględniając powierzchnię zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu w monowarstwie równej  $0.162 \text{ nm}^2$ . Charakterystykę właściwości kwasowo-zasadowych powierzchni adsorbentów węglowych wykonano metodę Boehma.

Doktorantka do badań wykorzystała handlowy sorbent węglowy bez i po obróbce mechanicznej oraz wykonała szereg modyfikacji sorbentów węglowych obejmujących utlenianie 30% roztworem  $\text{H}_2\text{O}_2$  w różnych warunkach oraz redukcję w temp.  $600^\circ\text{C}$  w atmosferze  $\text{N}_2$ . W pierwszym etapie pracy Doktorantka oceniła wpływ modyfikacji na właściwości fizyko-chemiczne sorbentu węglowego. Na podstawie badań mgr Łazarska wykazała, że zastosowane modyfikacje wpływają na zawartość procentową węgla w sorbencie. Stwierdziła Ona że, wygrzewanie wyjściowego adsorbentu węglowego w atmosferze azotu w temp.  $600^\circ\text{C}$  powoduje znaczący wzrost zawartości węgla w sorbencie, co jest wynikiem usuwania części tlenowych grup powierzchniowych. Natomiast traktowanie sorbentu roztworem  $\text{H}_2\text{O}_2$  powoduje znaczne zmniejszenie udziału pierwiastka C w materiale, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze, co jak sugeruje jest związane ze zwiększeniem ilości powierzchniowych grup tlenowych powstałych w wyniku utleniania. Doktorantka wyznaczone izotermy adsorpcji-desorpcji azotu dla badanych adsorbentów węglowych zakwalifikowała jako typ I z pętlą histerezy H4 według klasyfikacji IUPAC. Na podstawie przeprowadzonych badań dowiodła również wpływ modyfikacji zarówno na powierzchnię właściwą sorbentu i całkowitą objętość porów, jak i wartości równowagowego pH ekstraktów wodnych otrzymanych adsorbentów węglowych oraz ilości i rodzaju tlenowych grup funkcyjnych obecnych na ich powierzchni. Największe zmiany właściwości chemicznych adsorbentów węglowych zaobserwowała w przypadku utleniania wyjściowego sorbentu nadtlakiem wodoru w temperaturze wrzenia.

Analiza sorbentów metodą FT IR wykazała obecność pasm charakterystycznych dla (i) drgań rozciągających ugrupowania karbonylowego  $\text{C}=\text{O}$  w grupach karboksylowych,

aldehidach, ketonach lub laktonach, (ii) struktur karboksylowo-węglanowych, (iii) drgań rozciągających wiązania C-O w grupach karboksylowych, fenolowych, alkoholowych, estrowych i eterowych.

Wpływ sposobu modyfikacji na właściwości fizyczne sorbentów potwierdzono również metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Mgr Łazarska stwierdziła, że proces utleniania na gorąco w 30% roztworze  $H_2O_2$  wpłynął na powierzchnię sorbentu węglowego powodując widoczne defekty strukturalne, z kolei wygrzewanie sorbentu w atmosferze azotu w temp.  $600^\circ C$  spowodowało pojawienie się spękań (szczelin) o znacznych rozmiarach. Krystaliczną strukturę badanych materiałów węglowych scharakteryzowano techniką dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) z użyciem metody analizy profilu piku.

W drugim etapie części doświadczalnej rozprawy doktorskiej Autorka przedstawiła wyniki badań sorpcji jonów azotanowych (iii) i (V) oraz amonowych w warunkach dynamicznych na kolumnkach SPE, których wypełnienia stanowiły adsorbenty węglowe. Sporządzone na podstawie wyników izolowany adsorpcji stały się podstawą wyznaczenia pojemności sorpcyjnej poszczególnych materiałów węglowych oraz sprawności procesu adsorpcji. Dowiodła Ona, że pojemności sorpcyjne badanych sorbentów w odniesieniu do badanych jonów nie zależą od powierzchni właściwej adsorbentu, struktury porowatej ani ilości i rodzaju powierzchniowych grup funkcyjnych węgla. Natomiast adsorbenty poddane modyfikacji poprzez utlenienie roztworem  $H_2O_2$  oraz wygrzewanie w atmosferze azotu w temperaturze  $600^\circ C$  charakteryzowały się niższymi wartościami całkowitej pojemności sorpcyjnej w porównaniu do sorbentów nie modyfikowanych. Autorka nie zaobserwowała korelacji pomiędzy wielkością powierzchni właściwej, całkowitą objętością porów, objętością mikro- i mezoporów oraz zawartością powierzchniowych grup funkcyjnych, a pojemnością sorpcyjną badanych adsorbentów węglowych. Stwierdziła natomiast najwyższą pojemność sorpcyjną wobec jonów azotanowych(V) adsorbentu węglowego poddanego obróbce mechanicznej. W badaniach porównawczych wykorzystwała również inne sorbenty takie jak: węgiel aktywny otrzymany z liści palmy daktylowej, nanorurki węglowe, florisil, haloizyt oraz kopolimery porowate BES.DM zawierające siarczek (bis[4-(2-hydroksy-3-metakryloyloksypropoksy)fenylu], które modyfikowano różnymi grupami funkcyjnymi. Na podstawie uzyskanych krzywych przebiegu Doktorantka stwierdziła, że mają one odmienny przebieg niż krzywe uzyskane dla adsorbentu



węglowego. W przypadku węgla aktywnego z liści palmy daktylowej, haloizytu oraz kopolimeru St-DVB-TEVS nie zaobserwowała zatrzymania jonów azotanowych(V). Inne zjawisko występowało w przypadku kopolimerów BES.DM z różnymi grupami, adsorbenty te zatrzymywały jony azotanowe(V), ale krzywe przebiecia miały przebieg podobny do krzywych chromatograficznej elucji. Z kolei nanorurki węglowe nieomal całkowicie zatrzymywały wprowadzane jony, jednakże ze względu na właściwości mechaniczne ulegały one w trakcie badania destrukcji.

Badania procesu sorpcji jonów azotanowych (III) na sorbencie węglowym poddanym obróbce mechanicznej wykazały, że azotany(III) charakteryzują się mniejszą wartością objętości przebiecia, w porównaniu do azotanów (V). Wyznaczone izoplany adsorpcji dla mieszaniny jonów azotanów(III) i (V) odpowiadają ich położeniu w „szeregu liotropowym Hofmeistera”. Jony azotanowe(V) mają większe powinowactwo do powierzchni adsorbentu węglowego w porównaniu do jonów azotanowych(III) i wykazują większą objętość przebiecia. Natomiast azotany(III) o mniejszym powinowactwie do wypełnienia charakteryzują się mniejszą objętością przebiecia. Jony azotanowe(III) są wymywane wyraźnie wcześniej przed wymywaniem jonów azotanowych(V). Badania prowadzone z użyciem jonów amonowych wykazały, że najlepsze właściwości adsorpcyjne w ich wypadku wykazywał adsorbent węglowy zredukowany w atmosferze  $N_2$  w temp.  $600^\circ C$ .

W ramach pracy oceniono również przydatność adsorbentu węglowego po obróbce mechanicznej do wydzielenia i wzbogacenia jonów azotanowych(V) z roztworów wodnych o stężeniu poniżej  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej. Wyniki badań wykazały, że w przypadku matryc o niewielkiej zawartości innych jonów uzyskano wartości wzbogacenia od 260 do 470 razy, natomiast w przypadku matryc bardziej skomplikowanych (czyste alkohole) wzbogacanie w procesie SPE było 55- i 58-krotnie. Proces ten nie zachodził w przypadku bardzo skomplikowanych matryc zawierających np. barwniki.

Rozprawa doktorska obejmuje obszerny wstęp zawierający wiele elementów historycznych, dotyczących zwłaszcza historii wykorzystywania sorbentów węglowych np. „Podczas I Wojny Światowej w Rosji wykorzystano już właściwości adsorpcyjne węgla, w sprzeczności do ochrony dróg oddechowych. Po II Wojnie Światowej rozwinęła się przemysłowa produkcja granulowanych węgla aktywnych głównie za sprawą firm ...” oraz

informacji w niewielkim stopniu związanych z celem pracy takich jak toksykologia i wpływ nieorganicznych związków azotu na organizmy (rozdział 1.4 – aż 5 stron) oraz szczegółowy opis regulacji prawnych, dobrze udokumentowaną część doświadczalną i dyskusję otrzymanych wyników. Niemniej jednak sposób przedstawienia wyników badań i ich dyskusja zawiera bardzo podobne skróty charakteryzujące dany sorbent, co znacznie zmniejsza przejrzystość pracy.

W rozprawie przedstawiono bardzo interesujące wyniki dotyczące sorpcji jonów amonowych cyt. *„Dla jonów  $NH_4^+$  największe pojemności sorpcyjne wynoszące do 0.063 mg·g<sup>-1</sup> otrzymano dla materiału węglowego AG-5\_4, a więc na adsorbencie posiadającym najwięcej grup anionowymiennych. Jest to zaskakujące, gdyż z założenia jony amonowe powinny ulegać wymianie jonowej w formie kationowej. Być może jony amonowe sorbują się według mechanizmu cząsteczkowego, kiedy na węglu adsorbują się całe cząstki adsorbentu. Co zaskakujące, największą pojemność sorpcyjną dla jonów  $NH_4^+$  obserwuje się dla adsorbentu AG-5\_4, który ma najmniejszą ilość grup funkcyjnych kationowymiennych (adsorbent AG-5\_4, 0.59 mmol·g<sup>-1</sup>, rys. 34). Dokładne wyjaśnienie tego zagadnienia wymagałoby jednak dalszych badań.”*

Jak sama Autorka wskazuje wyniki te są zaskakujące, w związku z tym rodzi się pytanie czy Doktorantka oszacowała wynik metodami statystycznymi w celu wyeliminowania błędu przypadkowego? Drugim istotnym pytaniem jest na jakiej podstawie zasugerowano, że jony amonowe sorbują według mechanizmu cząsteczkowego w warunkach eksperymentu ?

W rozdziale 4.3.7.1 *Wzbogacanie jonów azotanowych(V) z matrycy o niewielkiej zawartości innych jonów* przedstawiono przykłady wzbogacania jonów azotanowych (III) i (V) na złożu, które stanowił adsorbent węglowy AG-5\_1, czym kierowała się Doktorantka wybierając próbki do badań ? Pytanie dotyczy również rozdziału 4.3.7.2 *Analiza zawartości azotanów(V) w wyrobach alkoholowych*, w którym opisano proces wzbogacania jonów azotanów(V) na kolumnie SPE wypełnionej adsorbentem AG-5\_1 dla wybranych wyrobów alkoholowych.

Doktorantka nie ustrzegła się błędów językowych czego przykładem jest zdanie *„Zasada działania metod adsorpcyjnych polega głównie na wyznaczeniu izoterm adsorpcji/desorpcji azotu, argonu lub benzenu w odpowiedniej temperaturze.”*, w mojej ocenie zasada działania odnosi się do urządzeń, a nie charakterystyki zjawisk fizycznych

bądź procesów chemicznych. W tabeli 10. Parametry kalibracyjne metody oznaczania jonów nie podano jednostek dla granic wykrywalności i oznaczalności, natomiast podano jednostkę odchylenia standardowego stężeń  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , czy to jest poprawne?

Reasumując, pomimo przedstawionych powyżej uwag, uważam, że praca wykonana przez mgr Iwony Łazarskiej spełnia wymagania stawiane pracom przy ubieganiu się o stopień naukowy doktora i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

