

### Recenzja

rozprawy doktorskiej zatytułowanej „Adsorpcja wybranych chloropochodnych fenoli z wody na adsorbencie haloizytowym zmodyfikowanym bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym”, której autorką jest mgr Marta Raczyńska – Żak, a promotorem dr hab. prof. UJK Piotr Słomkiewicz.

Analiza chemicznych zanieczyszczeń środowiska i ich usuwanie jest w ochronie środowiska bardzo ważnym zadaniem. Wpływa na to coraz lepsza wiedza o szkodliwości związków chemicznych dla zdrowia ludzi i dążenie do zmniejszenia tej szkodliwości. Dlatego do usuwania zanieczyszczeń ze środowiska przywiązuje się bardzo dużą wagę i jest to obecnie jeden z ważniejszych kierunków badań teoretycznych i praktycznych w ochronie środowiska. Oceniana praca jest ściśle związana z tym ważnym, dla zdrowia i jakości życia społeczeństwa, kierunkiem badań.

Recenzowana rozprawa składa się z części literaturowej liczącej, wraz z wprowadzeniem, 17 stron i liczącej 103 strony części doświadczalnej. Cała rozprawa, ze spisem treści, spisem literatury (zawierającym 176 pozycji) i streszczeniem ma 143 strony.

W części literaturowej są opisane właściwości toksyczne chlorofenoli i uzasadniona jest konieczność ich usuwania ze środowiska, głównie z wody. Znaczna uwaga została przy tym poświęcona metodom stosowanym do usuwania fenolu i jego chloropochodnych. Są to głównie metody adsorpcyjne, w których stosowane są techniki z wykorzystaniem różnych materiałów jako adsorbentów. Zwykle modyfikacja chemiczna ich powierzchni i dobór optymalnych warunków adsorpcji prowadzi do dobrych rezultatów oczyszczania wody z fenoli i chlorofenoli. Wśród stosowanych do tego celu adsorbentów znajdują się też materiały ilaste, w tym haloizyty.

Drugim zagadnieniem opisanym w części literaturowej są fizykochemiczne właściwości i budowa strukturalna materiałów ilastych, głównie haloizytu. Znaczna część tego opisu dotyczyła sposobów modyfikacji tych adsorbentów mineralnych.

Chociaż naturalne adsorbenty ilaste mają dobre właściwości jako adsorbenty, to stwierdzono, że modyfikacja ich powierzchni może te właściwości polepszyć. W rozprawie

opisano kilka metod modyfikacji materiałów ilastych, w tym wiązanie na ich powierzchni związków organicznych, polimerów oraz jonowych związków organicznych i nieorganicznych. Autorka rozprawy pisze: „Najprostsza modyfikacja minerału ilastego polega na wprowadzeniu grup funkcyjnych na jego powierzchnię”. W rzeczywistości chodzi jednak o wiązanie cząsteczek związków organicznych mających określone grupy funkcyjne.

Wiązanie związków organicznych z powierzchnią haloizytu może następować według różnych mechanizmów, np. poprzez wiązanie wodorowe lub kowalencyjne. To drugie ma np. miejsce w przypadku wiązania z powierzchnią materiału ilastego organosilanów. Ważna metoda modyfikacji materiałów ilastych polega na wiązaniu z ich powierzchnią czwartorzędowych soli amoniowych krótkołańcuchowych i długołańcuchowych, które są środkami powierzchniowo-czynnymi.

Część literaturowa rozprawy została napisana ogólnie dobrze i zrozumiale. Nie wiem jednak co na rys. 2.8 oznacza gwiazdka z opisem „w pobliżu grupy amonowej”. Wiedza zawarta w części literaturowej, opracowana na podstawie 84 pozycji literatury jest opisana w sposób skondensowany ale zawiera wiele istotnych informacji, które mogą być wykorzystane do napisania artykułu przeglądowego. Ta część rozprawy była dobrą podstawą do sformułowania celu i zakresu pracy doświadczalnej oraz do sposobu jej realizacji. Cel pracy został sformułowany dobrze i zakres pracy obejmował plan badań, który był odpowiedni do realizacji tego celu.

W części doświadczalnej większość rozdziałów, w których opisano wykonane badania, kończy się wynikami badań. Jest to dobry sposób podsumowania wykonanych badań. Pozwala on na ocenę tego co zostało wykonane i wskazuje potrzebę wykonania następnych badań. Szkoda, że tego pomysłu nie wykorzystano w opisie wszystkich rozdziałów części doświadczalnej.

Wykonane badania dotyczyły szerokiego zakresu problemów, które powinny być wyjaśnione podczas realizacji pracy. Badania te objęły modyfikację powierzchni haloizytu, określenie właściwości fizykochemicznych otrzymanego materiału, sprawdzenie jego właściwości sorpcyjnych w warunkach statycznych i dynamicznych, przy zastosowaniu inwersyjnej chromatografii cieczowej.

Wyjściowy haloizyt był modyfikowany bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym. Metodyka modyfikacji wyjściowego haloizytu bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym i jego wstępnej charakterystyki jest opisana w p. 5.1, 6.6.1 i 6.6.2. W każdym z tych punktów opis jest nieco inny i w konsekwencji nie wszystko w tych opisach jest zrozumiałe.

Właściwości zmodyfikowanego haloizytu scharakteryzowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej, niskotemperaturowej adsorpcji azotu, właściwości fizycznych, struktury porowatej i zawartości węgla organicznego. Na tej podstawie stwierdzono, że właściwości fizyczne i struktura porowata nie uległy dużym zmianom w stosunku do haloizytu niemodyfikowanego. Interesujące jest jednak to, że przy zmniejszonych objętościach mikroporów i mezoporów zwiększyła się średnica mezoporów. Co mogło być przyczyną tego?

Na podstawie wstępnych badań adsorpcji fenolu i jego pochodnych chlorowych na dwóch materiałach w postaci haloizytu modyfikowanego różnymi ilościami bromku heksadecylotrimetyloamoniowego stwierdzono, że zastosowany sposób modyfikacji haloizytu wpłynął pozytywnie na jego właściwości sorpcyjne.

Na adsorbencie, który zawierał 15 mg HDTMA na gram haloizytu zbadano szczegółowo adsorpcję fenolu, trzech monochlorofenoli, dichlorofenolu i trichlorofenolu. Badania wykonano metodą statyczną i dynamiczną (za pomocą inwersyjnej chromatografii ciekowej). Zastosowanie inwersyjnej chromatografii ciekowej jest dużą zaletą niniejszej rozprawy. W badaniach adsorbentów od dawna stosowana jest inwersyjna chromatografia gazowa. Chromatografia ciekowa jest do tego celu stosowana od niedawna i bardzo rzadko. W niniejszej rozprawie zastosowano dwa warianty inwersyjnej chromatografii ciekowej. Jeden polegał na wyznaczeniu izoterm adsorpcji metodą profilu piku a drugi na badaniu pojemności sorpcyjnej adsorbentu względem fenolu i jego chloropochodnych, przy różnych ich stężeniach. Autorka nie podała jednak wartości tych pojemności wykorzystując je do wyznaczenia stałych równowagi adsorpcji. Podane wartości maksymalnej pojemności adsorpcyjnej wyznaczonej metodą statyczną ukazują znaczne różnice adsorpcji poszczególnych chlorofenoli. Pojemność adsorpcyjna modyfikowanego haloizytu jest tym mniejsza im więcej chloru jest w cząsteczce chlorofenolu.

Wyznaczone statycznie izotermy adsorpcji fenolu i chlorofenoli na modyfikowanym haloizycie dopasowywano do pięciu równań izoterm adsorpcji. Izotermy fenolu i 2-chlorofenolu były najlepiej opisane za pomocą równania Freundlicha a pozostałych chlorofenoli za pomocą równania Langmuira.

Wykorzystując wyznaczone izotermy i obliczone wartości entropii i entalpii adsorpcji doktorantka zaproponowała wyjaśnienie mechanizmu adsorpcji fenolu i chlorofenoli na modyfikowanym haloizycie. Według tego mechanizmu adsorpcja zachodzi na centrach aktywnych, bez dysocjacji. Taki mechanizm jest dobrze i przekonująco uzasadniony

doświadczalnie i matematycznie. Kinetyka adsorpcji została dogłębnie zbadana i teoretycznie opisana. Kinetyka ta odpowiada modelowi adsorpcji pseudo – drugiego rzędu.

Wyniki badania takich samych parametrów adsorpcji metodą chromatograficzną i statyczną są zestawione w tabeli 8.9 oraz na stronach 119 i 123. Porównując wyniki badania adsorpcji uzyskane metodą statyczną i chromatograficzną doktorantka napisała: „obie metody umożliwiają uzyskanie zbliżonych wyników pomiaru” i „metody inwersyjnej chromatografii cieczowej mogą stanowić uzupełnienie pomiarów adsorpcji metodą statyczną”. Z tego można wnioskować, że doktorantka uważa wyniki otrzymane z pomiarów chromatograficznych za mniej wartościowe niż otrzymane metodą statyczną. Byłoby dobrze gdyby autorka rozprawy odniosła się do wiarygodności wyników otrzymanych metodą statyczną i dynamiczną i spróbowała wyjaśnić przyczyny różnic między nimi. Chciałbym też poznać opinię dotyczącą wartości entalpii adsorpcji 2,4,6-trichlorofenolu, podanej na s. 119, odbiegającej znacznie od wartości entalpii adsorpcji pozostałych adsorbatów.

Praca jest ogólnie napisana starannie chociaż występują w niej pewne niejasności i usterki, głównie natury redakcyjnej. Oto niektóre pytania i uwagi z tym związane.

W tekście na s. 39 zamiast tabela 6.3 powinno być 6.2.

Na czym polega „chemiczna dehydroksylacja”, którą zaobserwowano podczas badań termogravimetrycznych? – s. 40.

Do czego, na s. 46 odnoszą się pozycje literatury 116 i 117 przy opisie rys. 6.9 a i b?

Na czym polega utlenianie „metodą UV – z nadsiarczanem” (s. 49)? Należało napisać co to jest metoda UV i jaki nadsiarczan był użyty.

Na jakiej podstawie wyznaczono początek izotermy przedstawionej na rys. 6.10 jeżeli pomiar izotermy adsorpcji rozpoczęto od stężenia adsorbentu wynoszącego  $68,5 \text{ mg/dm}^3$ ?

Jak należy rozumieć wyrażenie izoterma „wyznaczona z metody OWO”? nie wyjaśniono przy tym co oznacza OWO – podpis rys. 6.10.

Co to jest „stopień modyfikacji”? – s. 50.

Jak należy rozumieć wyrażenie „dyfuzja adsorbentu wewnątrz cząsteczki adsorbentu”? – s. 53.

Do opisu osi rzędnych na rysunkach 7.2 – 7.7, charakteryzujących kinetykę adsorpcji, zastosowano różne i przy tym złe jednostki.

Jak należy rozumieć wyrażenie „energia aktywacji reakcji adsorpcji”? Jest ono niezrozumiałe, tym bardziej, że dotyczy adsorpcji fizycznej – s. 70.

W podpisie rys. 9.1 zamiast „chromatogramu” powinno być „piku”.

Na stronach 116 – 118 opis prowadzony jest z powoływaniem się na równanie 9.7. w rzeczywistości chodzi jednak o równanie 9.6.

W spisie treści nie podano stron i to utrudniało czytanie rozprawy.

W spisie literatury podawane są całe tytuły czasopism, w których ukazały się cytowane prace. Lepiej byłoby gdyby podano skróty czasopism, jak jest to ogólnie przyjęte w publikacjach naukowych. Literatura jest jednak dobrze dobrana, odpowiednia do tematu pracy.

Ogólnie rozprawę oceniam pozytywnie. Dotyczy ona ważnego i aktualnego problemu naukowego o dużym znaczeniu praktycznym. Problem ten został dogłębnie zbadany, wyniki są właściwie zinterpretowane i opracowane na tej podstawie wnioski są poprawne. Uważam, że rezultaty pracy są na tyle dobre, że mogły być publikowane. Dlatego dziwi mnie to, że nie znalazłem informacji o opublikowanej pracy, której doktorantka byłaby współautorką. Mam nadzieję, że ten brak zostanie uzupełniony.

Biorąc pod uwagę wszystkie aspekty dotyczące ocenianej rozprawy uważam, że spełnia ona w pełni wymagania stawiane przy ubieganiu się o stopień doktora nauk chemicznych i wnioskuję o dopuszczenie mgr Marty Raczyńskiej – Żak do dalszych czynności w postępowaniu doktorskim.

Z Witkiewicz