

Zabrze 4.06.2018

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr MARTY RACZYŃSKIEJ-ŻAK pt.

Adsorpcja wybranych chloropochodnych fenoli z wody na adsorbencie haloizytowym zmodyfikowanym bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym

Podstawowym celem rozprawy doktorskiej było zbadanie przydatności minerału haloizytowego zmodyfikowanego kationowym środkiem powierzchniowo czynnym, jako adsorbentu fenolu, 2-chlorofenolu, 3-chlorofenolu, 4-chlorofenolu, 2,4-dichlorofenolu i 2,4,6-trichlorofenolu z fazy wodnej.

Zakres części doświadczalnej obejmował:

- ✓ Preparatykę adsorbentów haloizytowych, aktywowanych kationowym środkiem powierzchniowo czynnym bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym o różnych stężeniach. Jako nośnik środka powierzchniowo czynnego - bromku heksadecylotrimetyloamoniowego, zastosowano krajowy haloizyt z kopalni Dunino.
- ✓ przeprowadzenie pomiarów adsorpcji fenolu i wytypowanych chlorofenoli metodą statyczną,
- ✓ charakterystykę fizykochemicznych właściwości wybranego adsorbentu, w tym (i) wyznaczenie powierzchni właściwej adsorbentu metodą niskotemperaturowej adsorpcji par azotu, (ii) oznaczenie stabilności termicznej zmodyfikowanego haloizytu przy zastosowaniu analizy termogravimetrycznej (TGA) i skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), (iii) charakterystykę struktury ugrupowań powierzchniowych metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR), (iv) badanie morfologii ziaren haloizytu oraz określenie składu chemicznego badanych preparatów za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) z mikroanalizą EDS, (v) oznaczenie ogólnego węgla organicznego (TOC).

- ✓ pomiary adsorpcji i kinetyki procesu adsorpcji fenolu oraz wytypowanych chloropochodnych na adsorbencie haloizytowym w warunkach statycznych wraz z wyznaczeniem parametrów termodynamicznych,
- ✓ pomiary adsorpcji fenolu i wytypowanych chloropochodnych na adsorbencie haloizytowym metodą inwersyjnej chromatografii cieczowej (ILC) w celu określenia postaci równania adsorpcyjnego i modelu adsorpcji (obliczanie stałych równowagi adsorpcji, entalpii adsorpcji i sprawdzenie sensu fizycznego entalpii adsorpcji z użyciem kryterium entropowego Boudarta),
- ✓ pomiary pojemności adsorpcyjnej metodą inwersyjnej chromatografii cieczowej dla fenolu i wytypowanych chloropochodnych na adsorbencie haloizytowym z wykorzystaniem wyznaczonej postaci równania adsorpcyjnego.

Metody analityczne stosowane w pracy to głównie: pomiary termogravimetryczne, spektroskopia w podczerwieni (FTIR), skaningowa mikroskopia elektronowej z analizą powierzchni metodą spektrometrii dyspersji promieniowania rentgenowskiego, spektroskopia UV-VIS, metoda podziału piku inwersyjnej chromatografii cieczowej.

Doktorantka wstępne badania adsorpcji wybranych związków prowadziła w układzie statycznym wykazując, że w przewidzianym do realizacji zakresie badań można stosować haloizyt aktywowany kationowym środkiem powierzchniowo czynnym (HDTMA) o stężeniu $1027,8 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Stopień modyfikacji adsorbentu haloizytowego bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym określano metodą oznaczania ogólnego węgla organicznego. Przeprowadzone badania wykazały, że modyfikacja haloizytu bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym spowodowała zmniejszenie powierzchni właściwej adsorbentu (*SBET*) wyznaczonej metodą adsorpcji zimnych par azotu, spadek całkowitej objętości porów (*V_t*) oraz nieznaczny wzrost średnicy porów (*D*) w porównaniu z haloizytem niemodyfikowanym, wskazując jednocześnie, że zmniejszenie wartości parametrów struktury porowatej może być wynikiem częściowego zablokowania powierzchni haloizytu przez cząsteczki środka powierzchniowo czynnego zastosowanego do modyfikacji minerału. Badania termogravimetryczne haloizytu zmodyfikowanego HDTMA w zakresie temperatur od $200 \text{ }^\circ\text{C}$ do $400 \text{ }^\circ\text{C}$, wykazały większy ubytek masy w porównaniu z haloizytem niemodyfikowanym, co jak wyjaśnia Autorka jest wynikiem termicznego rozkładu czwartorzędowych kationów amoniowych obecnych na haloizycie HDTMA.

Analiza metodą FTIR modyfikowanego i niemodyfikowanego haloizytu wykazuje na pojawienie się nowych pasm w przypadku minerału modyfikowanego HDTMA będącymi wynikiem oddziaływania między HDTMA, a powierzchnią haloizytu. Z kolei zdjęcia SEM potwierdzają płytkowo-rurkową budowę badanych próbek adsorbentów haloizytowych, i wskazują, że cząsteczki kationowego surfaktantu przyłączane są do powierzchni minerału ilastego bez zniekształceń głównej struktury haloizytu.

Przeprowadzone badania kinetyki adsorpcji fenolu i chlorofenoli dla jednego stężenia związków ($50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ każdej z substancji) i przy jednym stosunku fazy stałej i ciekłej w warunkach statycznych na adsorbencie H-HDTMA wykazały, że adsorpcja przebiega zgodnie z równaniem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu, a stałe szybkości adsorpcji fenolu i chlorofenoli na H-HDTMA malały w następującym szeregu: $F > 4\text{-CF} > 2\text{-CF} > 2,4,6\text{-TCF} > 2,4\text{-DCF} > 3\text{-CF}$. Odwrotną tendencję obserwowano w przypadku wartości energii aktywacji procesu adsorpcji, która wzrastała w kolejności $F < 4\text{-CF} < 2\text{-CF} < 2,4,6\text{-TCF} < 2,4\text{-DCF} < 3\text{-CF}$. Doktoranta do oceny wyników pomiarów kinetyki adsorpcji zastosowała modele dyfuzji granicznej i wewnątrzcząstkowej. Na ich podstawie stwierdziła, że proces kinetyki adsorpcji jest dwuetapowy, za pierwszy z etapów odpowiada proces adsorpcji, natomiast w drugim, wolniejszym, następuje dyfuzja graniczna i wewnątrz ziarnowa.

W ramach rozprawy Doktoranta podjęła badania zmierzające do określenia korelacji izoterm adsorpcji wyznaczonych z pomiarów adsorpcji z izotermami adsorpcji: Langmuira, Freundlicha, Temkina, Elovicha i Dubinina-Raduszkiewicza. Badania prowadzono dla 6 poziomów stężeń każdego z badanych związków. Uzyskane wyniki wykazały, że w przypadku adsorpcji fenolu i 2-chlorofenolu na zmodyfikowanym haloizycie przebiega ona zgodnie z równaniem Freundlicha, natomiast równanie Langmuira dobrze opisuje, w tych warunkach, adsorpcję 3-chlorofenolu, 4-chlorofenolu, 2,4-dichlorofenolu i 2,4,6-trichlorofenolu. Z powodu różnic w wymiarach stałych równowagi w równaniu Langmuira i w równaniu Freundlicha Doktoranta ograniczyła się do obliczenia entalpii adsorpcji (ΔH_0), entropii adsorpcji (ΔS_0) swobodnej energii adsorpcji (ΔG_0) tylko dla związków, których adsorpcja opisana jest izotermą Langmuira tj. 3-chlorofenolu, 4-chlorofenolu, 2,4-dichlorofenolu i 2,4,6-trichlorofenolu. Z uwagi na wartości entalpii adsorpcji poniżej $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, stwierdziła, że adsorpcja jest przemianą egzotermiczną. Z uwagi na różnice w równaniach opisujących adsorpcję wyznaczono izosteryczne ciepło adsorpcji na adsorbencie H-HDTMA dla wszystkich tych związków.

Sens fizyczny wyznaczonych doświadczalnie wartości izosterycznego ciepła adsorpcji fenolu, 2-chlorofenolu, 3-chlorofenolu, 4-chlorofenolu, 2,4-dichlorofenolu i 2,4,6-trichlorofenolu sprawdzono poprzez obliczenie entropii adsorpcji i zastosowanie entropowych reguł Boudarta. Uzyskane zależności wykazały poprawność pomiarów termodynamicznych.

Metodą podziału piku inwersyjnej chromatografii cieczonej wykazano, że adsorpcja badanych związków przebiega na n centrach aktywnych bez dysocjacji na adsorbencie H-HDTMA. Równanie adsorpcji odpowiadające temu modelowi ma postać wielomianową ze współczynnikami wykładniczymi, a więc formę pośrednią pomiędzy wielomianowym równaniem Langmuira i potęgowym równaniem Freundlicha.

Na podstawie uzyskanych zależności mgr Raczyńska-Żak sugeruje, że proces adsorpcji fenolu i chlorofenoli przebiega równocześnie według mechanizmów o różnej liczbie centrów adsorpcyjnych, co powoduje, że wypadkowa wartość liczby centrów aktywnych jest uśredniona, jako liczba niecałkowita. W pracy obliczono wartości entalpii adsorpcji spełniające kryteria entropowe Boudarta. Doktoranta wyznaczyła stałe równowagi adsorpcji fenolu, 2-chlorofenolu, 3-chlorofenolu, 4-chlorofenolu, 2,4-dichlorofenolu i 2,4,6-trichlorofenolu na adsorbencie H-HDTMA metodą pojemności adsorpcyjnej inwersyjnej chromatografii cieczonej. Mgr Raczyńska-Żak wykazała, że w przypadku, gdy wyniki pomiarów adsorpcji metodą statyczną grupy adsorbatów o zbliżonych właściwościach uniemożliwiają wyznaczenie jednej formy równania, zastosowanie metody podziału piku inwersyjnej chromatografii cieczonej pozwala na uściślenie formy równania adsorpcyjnego. Należy jednak zauważyć, że metoda podziału piku inwersyjnej chromatografii cieczonej ma zastosowanie w zakresie niewielkich stężeń adsorbentu w porównaniu z metodą statyczną.

Rozprawa doktorska obejmuje obszerny wstęp, dobrze udokumentowaną część doświadczalną oraz dyskusję otrzymanych wyników. Podjęcie zagadnień związanych z poszukiwaniem nowych adsorbentów do oczyszczania wód i ścieków jest, w świetle istniejących regulacji prawnych, zadaniem jak najbardziej aktualnym. Niemniej jednak Doktorantka nie ustrzegła się błędów przykładem tego jest zdanie „Do odpadów szczególnie szkodliwych zalicza się fenol i jego chloropochodne.”, bardziej poprawnym jest odpady zawierające fenol i jego chloropochodne zaliczane są do odpadów.....”. W tabeli 1 zastosowano następujący zapis Fenole (indeks fenolowy), co może sugerować Czytelnikowi, że są to tożsame określenia, a przecież indeks fenolowy to nie tylko

stężenie fenolu i jego pochodnych, ale również inne związki wrażliwe na sprzężanie z 4-aminoantypiryną

Na stronie 9 Doktorantka pisze „Do grupy kaolinitu zalicza się m. in. kaolinit i haloizyt” poprawnie powinno być haloizyt należy do grupy kaolinitu-serpentytu, podgrupa kaolinitu. Na stronie 9 pojawił się błąd w opisie budowy minerałów o pakietach 1:1. Warstwa tetraedryczna zbudowana jest z atomów Si i atomów O, a nie jak pisze doktorant z grup OH. Błąd jest również na rysunku 2.1. Na stronie 12 Doktorantka pisze „Haloizyt uwodniony przechodzi w bezwodny już w temperaturze 60 °C, ale także przechowywanie minerału przez dłuższy czas w temperaturze pokojowej powoduje jego dehydratację [48,52]”, czy zdanie to nie zawiera logicznej sprzeczności? Nie jest dla mnie jasne zamieszczenie w tekście rysunku 2.7, który dotyczy modyfikacji minerałów o pakietach 2:1 nie będących przedmiotem badań Doktorantki. Na stronie 31 Doktorantka podaje zależność na podstawie której wyznaczyła ilość zaadsorbowanego fenolu i chlorofenoli na haloizycie q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), czy z uwagi charakter badanego procesu we wzorze 5.4 nie powinno być C_e – stężenie równowagowe adsorbentu po adsorpcji ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), zamiast C_e - końcowe stężenie adsorbentu po adsorpcji ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)?

Autorka badając kinetykę adsorpcji fenolu i jego chloropochodnych na adsorbencie H-HDTMA wskazuje, że ich adsorpcja przebiega zgodnie z równaniem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu, natomiast stałe szybkości adsorpcji fenolu i chlorofenoli na H-HDTMA maleją w następującej sekwencji; $F > 4\text{-CF} > 2\text{-CF} > 2,4,6\text{-TCF} > 2,4\text{-DCF} > 3\text{-CF}$. Biorąc pod uwagę znaczne zróżnicowanie w budowie cząsteczki fenolu i chlorofenoli jak Doktorantka wyjaśni wyższe stałe szybkości adsorpcji 4-chlorofenolu, 2-chlorofenoli oraz di- i trichlorofenoli w porównaniu do 3-chlorofenolu.

W recenzowanej rozprawie doktorskiej Autorka stosuje liczne skróty myślowe, np. strona 31 *Adsorbent H-HDTMA* wykazał lepsze właściwości adsorpcyjne w porównaniu do haloizytu surowego: F 22 %, 2-CF 48,16 %, 3-CF 46,35 %, 4-CF 49,87 %, 2,4-DCF 46,1 %, a 2,4,6-TCF 40,39 %*. Inny przykład strona 49 „zastosowano utlenianie metodą UV - z nadsiarczanem”, czy chodzi o proces fotoutleniania w obecności nadsiarczanu, jeżeli tak to jaką długości fali zastosowano? Na uwagę zasługuje również bardzo niska jakość wykresu 6.4.

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

Wacław Czapla