

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr **Laury Ewy Frydel**
pt. „**Synteza i zastosowanie adsorbentów węglowo-haloizytytowych do usuwania pochodnych fenolu z wodzie**”

wykonanej pod kierunkiem Promotora dr hab. Piotra Słomkiewicza prof. UJK w Szkole Doktorskiej na Uniwersytecie Jana Kochanowskiego w Kielcach – Sekcja Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, dyscyplina nauki chemiczne

1. Podstawa prawna recenzji

Podstawą wykonania recenzji było wyznaczenie na recenzenta uchwałą Nr 17/2023 Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach z dnia 28 czerwca 2023r. przekazane pismem Zastępcy Przewodniczącej Rady Naukowej Instytutu Chemii prof. dr hab. Agnieszki Gałuszki.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska mgr Laury Frydel pt. „**Synteza i zastosowanie adsorbentów węglowo-haloizytytowych do usuwania pochodnych fenolu z wodzie**” została przygotowana w formie 179-stronicowego opracowania. Badania opisane w rozprawie zostały wykonane w ramach projektu badawczego „Akcelerator rozwoju Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach” Europejskiego Funduszu Społecznego współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej.

W dysertacji wyróżniono 9 głównych rozdziałów wyszczególniając: wstęp, część literaturową, cel i hipotezy, część doświadczalną i wnioski. Na końcu opracowania zamieszczono spis literatury oraz streszczenie w języku polskim i angielskim oraz opisano dorobek naukowy.

Przegląd literatury obejmuje 28 stron tekstu. Cel i hipotezy oraz opis części doświadczalnej i wyniki badań zajmuje 105 stron. W spisie literatury, gdzie znajduje się 321 pozycji; w tym 310 – zagranicznych co stanowi 97%. Większość cytowanych prac zostało opublikowane w ostatnich latach. Uwzględniając powyższe, można stwierdzić, że proporcje pomiędzy częścią przeglądową i eksperymentalną są zgodne z przyjętymi zasadami redagowania rozpraw doktorskich.

3. Ocena szczegółowa rozprawy

We wstępie pracy nakreślono problem związany z powszechnym stosowaniem środków dezynfekcyjnych i ich obecności w środowisku wodnym. Część pracy dotycząca przeglądu literatury podzielono na 3 rozdziały, w których kolejno opisano nowo pojawiające się

zanieczyszczenia określane jako „*emerging contaminants*”, scharakteryzowano podstawowe związki stosowane do dezynfekcji oraz naturalne adsorbenty. Wśród zanieczyszczeń nowo pojawiających się wymieniono główne grupy takie jak : związki endokrynnie czynne, farmaceutyki i środki higieny osobistej. Następnie opisano związki chemiczne o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych, występujące często w środkach dezynfekcyjnych i kosmetycznych ze szczególnym uwzględnieniem fenolu i jego pochodnych takich jak: triklosan, chloroksylenol i chlorofen. Opisano ich właściwości chemiczne i oddziaływanie na organizmy oraz stan zanieczyszczenia środowiska wodnego tymi związkami. W punkcie trzecim opisano metody usuwania triklosanu, chloroksylenolu i chlorofenu. Wymieniono metody biologiczne, chemiczne oraz fizyczne. Z punktu widzenia obszaru badań opisanych w rozprawie, najważniejszą częścią tego punktu są metody fizyczne, a w szczególności – adsorpcja. Scharakteryzowano adsorbenty naturalne oraz otrzymane z odpadów. Wśród materiałów naturalnych szczególnie dużo uwagi poświęcono haloizytowi, jego właściwościom i zastosowaniu. Następnie opisano adsorbenty węglowo-haloizytowe oraz celulozę stosowaną jako prekursor węgla w adsorbentach. Scharakteryzowano także materiały sorpcyjne na bazie celulozy po procesie aktywacji i modyfikacji oraz podano dotychczasowe ich zastosowanie w zakresie usuwania zanieczyszczeń takich jak barwniki czy metale ciężkie z roztworów wodnych. Na podstawie przeglądu literatury stwierdzono, że brakuje informacji w zakresie zastosowania kompozytów węglowo-haloizytowych do usuwania pochodnych fenolu – związków stosowanych w preparatach o działaniu dezynfekcyjnym. Dlatego przyjęto następujące cele badań, będące podstawą rozprawy:

- synteza kompozytów węglowo-haloizytowych dwiema metodami, z wykorzystaniem haloizytu, o różnej morfologii, jako nośnika węgla
- scharakteryzowanie parametrów fizyczno-chemicznych otrzymanych kompozytów
- zastosowanie kompozytów do usuwania triklosanu, chloroksylenolu i chlorofenu z wody.

Sformułowano następujące hipotezy badawcze:

- kompozyty węglowo-haloizytowe mają lepsze właściwości adsorpcyjne w porównaniu z adsorbentami węglowymi i haloizytem stosowanymi oddzielnie,
- sposób otrzymywania kompozytów węglowo-haloizytowych wpływa na efektywność procesu adsorpcji triklosanu, chloroksylenolu i chlorofenu z wody
- właściwości donorowo-akceptorowe i wartości swobodnej energii adsorpcji powierzchni kompozytów węglowo-haloizytowych determinują sprawność procesu adsorpcji.

W czwartej części pracy zatytułowanej *Cześć eksperymentalna* opisano metodologię przeprowadzonych badań oraz uzyskane wyniki. W części metodologicznej wyszczególniono opis wybranych związków, odczynniki i materiały, aparaturę oraz preparatykę kompozytów węglowo-haloizytowych. Wybrano dwie metody otrzymywania kompozytów węglowo-haloizytowych. Jedna z nich polegała na impregnacji haloizytu w roztworze celulozy otrzymanym w wyniku rozтворzenia celulozy w odczynniku Cross-Bewana, druga natomiast - na zmieleniu mikrokryształicznej celulozy z haloizytem na sucho. W obu przypadkach materiały poddawano

pirolizie w atmosferze azotu w dwóch temperaturach wynoszących 500° i 800°C. W ten sposób otrzymano 8 różnych kompozytów, które następnie wykorzystano w badaniach technologicznych. Szczegółowe informacje przygotowania kompozytów zamieszczono w tabeli. W tym rozdziale brakuje informacji na temat różnej morfologii haloizytu o którym pisano w celu pracy. Brakuje także informacji dotyczącej metodologii badań technologicznych.

Następne 63 strony tekstu przeznaczono na przedstawienie charakterystyki otrzymanych kompozytów. Wyniki tych badań są opisane, lecz brakuje wstępnej informacji ogólnej jakie badania były wykonane i w jakim celu. Informacja o wykonanych analizach dla scharakteryzowania otrzymanych kompozytów oraz materiałów wyjściowych tj. haloizyt i celuloza byłaby bardzo potrzebna, gdyż kolejne informacje o analizach są w pewnym sensie zaskoczeniem dla czytelnika. Z tekstu zamieszczonego w dalszej części pracy wynika, że charakterystykę badanych materiałów przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej ze spektroskopią dyspersji energii (analizy SEM/EDS), proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRPD), niskotemperaturowej adsorpcji azotu, spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), spektroskopii Ramana, oznaczania tlenowych grup funkcyjnych metoda Boehm'a, wyznaczania punktu zerowego ładunku węgla (pH_{PZC}) oraz inwersyjnej chromatografii gazowej (IGC).

W podpunkcie 8.1 opisano analizy SEM oraz EDS, które wykonano dla 16 próbek materiałów: haloizytu, nanorurek haloizytowych, i celulozy pirolizowanych w temperaturach 500° i 800°C oraz w/w kompozytów. W rozprawie zamieszczono obrazy SEM oraz tabelę z wynikami EDS dotyczącymi zawartości pierwiastkowej badanych materiałów (tlen, krzem, glin, tytan, żelazo, wapń, węgiel i cynk). Badania te wykonano w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN w Warszawie. W następnej kolejności zamieszczono dyfraktogramy z dyfrakcji rentgenowskiej badanych próbek. Badania wykonano w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Następnie przedstawiono parametry struktury powierzchni adsorbentów, które zostały wyznaczone z wykorzystaniem niskotemperaturowych izoterm adsorpcji/desorpcji. Wyznaczono takie parametry jak: powierzchnia właściwa, całkowitą objętość porów, objętość mikroporów, mezoporów średnie wymiary z wykorzystaniem programu SAIEUS. Wartości w/w wskaźników zestawiono w tabeli 8.2. W kolejnym podpunkcie przedstawiono widma adsorpcji w podczerwieni z transformacją Fouriera ATR FTIR dla badanych próbek materiałów sorpcyjnych. Pasma charakterystyczne dla poszczególnych materiałów oraz odpowiadające im drgania z uwzględnieniem danych literaturowych zamieszczono w tabelach. Widma Ramana dla poszczególnych odpowiednio przygotowanych materiałów przedstawiono na kolejnych rysunkach (8.22-8.27), a pasma i charakterystyczne dla nich drgania - w tabelach 8.7- 8.10. Dla próbek kompozytów obliczono stopień grafityzacji oraz krystaliczność po uprzednim wyznaczeniu intensywności integralnej korzystając z widm posiadających pasma G i D. Wyznaczone stężenia tlenowych grup funkcyjnych zasadowych i kwasowych (karboksylowe, laktonowe, fenolowe, karbonylowe) obecnych na powierzchni kompozytów (8 próbek) zestawiono w tabeli 8.12.

Następnie podano wyniki dotyczące wyznaczenia punktu zerowego dla kompozytów haloizytowych pirolizowanych w temperaturze 800°C. Uzupełniając charakterystykę sorbentów, wykonano badania powierzchni metodą inwersyjnej chromatografii gazowej. Wyniki poprzedzono przeglądem literatury odnośnie wyznaczenia wartości swobodnej energii adsorpcji, w tym grupy metylenowej. Z wykorzystaniem inwersyjnej chromatografii gazowej określono właściwości kwasowo-zasadowe kompozytów przez dozowanie substancji polarnych o znanych właściwościach donorowo-akceptorowych na kolumnę wypełnioną badanym materiałem. Stosowano polarne rozpuszczalniki takie jak: octan etylu, aceton, acetonitryl i dichlorometan oraz niepolarne: heksan, heptan, oktan i nonan. Chromatogramy i wykresy przedstawiono na rysunkach 8.38- 8.55, a wyznaczone wartości energii adsorpcji metodą Schultza, składowej specyficznej oraz właściwości kwasowo-zasadowe przedstawiono w tabelach 8.14-8.16. Izoterm adsorpcji adsorbatów polarnych i niepolarnych oraz wartości stałej Henry'ego zamieszczono na kolejnych rysunkach 8.56-8.64 oraz w tabeli 8.17.

Z punktu widzenia użytecznego aspektu rozprawy cenne są badania adsorpcji zanieczyszczeń na spreparowanych materiałach i porównanie wyników z materiałami wyjściowymi. Badania te prowadzono w warunkach statycznych oraz dynamicznych. W warunkach statycznych określono efektywność usuwania triklosanu, chloroksylenolu i chlorofenu w procesie adsorpcji. Przedstawiono na wykresach zależność stopnia usunięcia pochodnych fenolu od rodzaju adsorbenta oraz od wartości wyznaczonych parametrów kompozytów węglowo-haloizytowych i nanorurek haloizytowych.

Dalsze badania prowadzono dla wybranego kompozytu otrzymanego na bazie nanorurek haloizytowych i celulozy mikrokrystalicznej preparowanych na sucho i pirolizowanych w temperaturze 800°C. Przeprowadzono badania wpływu masy adsorbentu i wartości pH roztworu na przebieg adsorpcji pochodnych fenolu z wody oraz porównano widmo FTIR po procesie adsorpcji. W następnej kolejności wyznaczono kinetykę adsorpcji pochodnych fenolu. Rozpatrywano modele kinetyczne pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu oraz model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej Webera-Morrisa. Sprawdzono także stopień dopasowania najczęściej stosowanych izoterm adsorpcji Freundlicha, Langmuira (jedno i wielocentrowy), Temkina i Dubinina-Radushkevicha do wyników przeprowadzonych badań. Eksperyment adsorpcji metodą dynamiczną z wykorzystaniem inwersyjnej chromatografii cieczowej polegał na dozowaniu adsorbentu na adsorbent umieszczony w kolumnie chromatograficznej. Do wyznaczenia maksymalnej pojemności sorpcyjnej zastosowano metodę Krzywej Przebicia, a do wyznaczenia izoterm adsorpcji i stałych adsorpcji – metodę Podziału Piku. Izoterm adsorpcji i krzywe przebicia przedstawiono na wykresach, a parametry wielocentrowego modelu Langmuira procesu adsorpcji w tabeli.

Końcowy punkt rozprawy to rozdział zatytułowany *Wnioski*. Zawiera on informacje literaturowe, cel badań, ich ogólne streszczenie oraz 9 wniosków. Treść tych wniosków właściwie jest podsumowaniem z podaniem szczegółowych informacji z wyników badań. Wnioski ogólne

powinny być sformułowane w odniesieniu do hipotez pracy, natomiast szczegółowe informacje - w dalszej kolejności. Rozdział końcowy można było wzbogacić o dyskusję wyników badań własnych w porównaniu z wynikami innych autorów, w których stosowane były adsorbenty haloizytowe do usuwania zanieczyszczeń.

Do najważniejszych osiągnięć wynikających z przeprowadzonych badań należy zaliczyć:

- Przeprowadzenie syntezy nowych adsorbentów, w których prekursorem węgla jest celuloza mikrokrystaliczna, a rolę nośnika pełni haloizyt
- Wyznaczenie właściwości otrzymanych komponentów i ich porównanie z materiałami wyjściowymi
- Wykazanie, że kompozyty węglowo-haloizytowe mogą być stosowane do usuwania pochodnych fenolu (triklosan, chloroksylenol, chlorofen) z wody.

Analizując treść pracy, opis wyników i wnioski należy stwierdzić, że cele badań zostały osiągnięte i udokumentowane wynikami badań. Tym samym założone hipotezy badawcze zostały udowodnione. Podsumowując należy podkreślić, że przeanalizowano wiele prób i wykonano odpowiednie oznaczenia analityczne z wykorzystaniem nowych technik analitycznych. Dokonano opisu wyników, uzupełniając go rysunkami i tabelami oraz właściwie je zinterpretowano. Rozprawa jest zredagowana z zachowaniem nomenklatury stosowanej w pracach naukowych.

Należy podkreślić, że tematyka i zakres podjętych badań wpisuje się w aktualne problemy poszukiwania wysokoefektywnych kompozytów, które będą mogły pełnić rolę adsorbentów toksycznych zanieczyszczeń ze środowiska wodnego. Dlatego można stwierdzić, że praca ma charakter interdyscyplinarny, gdyż synteza kompozytów i ich charakterystyka znajduje się w obszarze chemii, a usuwanie zanieczyszczeń z wody - w obszarze inżynierii środowiska. Wyniki badań mają także znaczenie aplikacyjne, gdyż potwierdzono możliwości zastosowania nowosyntezowanych kompozytów w procesie adsorpcji zanieczyszczeń organicznych jakimi są szeroko stosowane środki dezynfekcyjne.

4. Uwagi edycyjne

W rozprawie znalazły się pewne niedociągnięcia edycyjne oraz nieścisłości tematyczne, które nie mają wpływu na ocenę strony merytorycznej rozprawy. Uwagi edycyjne to przykładowo:

- Spis treści – podpunkt 3: nie stosuje się jednego podpunktu
- Zdania zaczynają się od małej litery: str.7, str.11, str.17
- nieprawidłowe sformułowania: „... trafia dorocznie do ścieków”; „przyżeganie zakażonych obszarów”; „aplikacja ...może prowadzić do toksyczności ogólnoustrojowej „; (str.10), „może trafiać do środowiska” (str.18); „celuloza i” (str.33); „całkowity brak dopasowania” (str.133)
- dwa sformułowania niespójne: „część związków grupy EC ... nie kumulują się w środowisku” i „ powszechne stosowanie powoduje ich stałą obecność w środowisku” (str.9), „zawartość węgla jest wyższa w kompozytach pirolizowanych w temperaturze 800°C niż w tych

pirolizowanych w 500°C i „najwyższą zawartość węgla stwierdzono w próbkach kompozytów HNT-500 i HNT-Zn-800 „ (str. 43)

- nieścisłości tematyczne: dotyczy farmaceutyków: „brak jest informacji na temat losu, transportu a także potencjalnej toksyczności tych związków” (str.10)
- niewyjaśnione symbole stosowane w tabelach: 8.2; 8.16; 9.3
- nieprawidłowy zapis wzoru 15 na str.108 (%R)
- zróżnicowana symbolika w opisie rys. 9.4; 9.5; 9.6 – K_b/K i K_B/K_A
- rysunki i tabele powinny być umieszczone, możliwie najbliżej, za tekstem w którym znajduje się odwołanie do nich - w całej pracy.

5. Zagadnienia do wyjaśnienia w czasie obrony:

- Wyjaśnić większą zawartość węgla w kompozytach pirolizowanych w temperaturze 800°C w porównaniu z przygotowywanymi w temperaturze 500°C oraz materiałów wyjściowych
- Wyjaśnić na jakiej podstawie ustalono stężenie początkowe zanieczyszczeń przeznaczonych do badań adsorpcji
- Wyjaśnić czy w tabeli 9.8 podano wartości współczynników korelacji czy determinacji
- Sformułować ogólne wnioski odnośnie hipotez rozprawy, będące odpowiedzią na to jakie właściwości kompozytów węglowo-haloizytowych są lepsze w porównaniu z adsorbentami węglowymi i haloizytem stosowanymi oddzielnie oraz podać jaka jest efektywność procesu adsorpcji triklosanu, chloroksylenolu i chlorofenu z wody dla kompozytów otrzymywanych różnymi metodami oraz jaka jest efektywność procesu adsorpcji dla kompozytów o różnych właściwościach donorowo-akceptorowych i wartości swobodnej energii adsorpcji powierzchni
- Omówić ogólnie możliwości regeneracji/odzysku adsorbentów lub ich unieszkodliwiania.

6. Wniosek końcowy

Odnosząc się do aktualnie obowiązujących przepisów prawnych (Dz. U z 2018r. poz. 1669, Dz. U z 2018r. poz.1668, Dz. U z 2021, poz. 478.) rozprawa doktorska, przygotowywana pod opieką Promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w danej dyscyplinie naukowej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Na podstawie przekazanej do recenzji rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że opracowanie otrzymane do recenzji spełnia podane warunki. Zatem wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach o dopuszczenie **mgr Laury Frydel** do dalszego postępowania kwalifikacyjnego przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora w dyscyplinie chemia. Uwzględniając zakres oraz aktualność i ważność podjętych badań dla rozwoju metod adsorpcyjnych w usuwaniu zanieczyszczeń wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.

Małgorzata Włodarczyk-Kielbaso