



Gliwice 9.05.2010

**RECENZJA ROZPRAWY
DOKTORSKIEJ**

Otrzymywanie i właściwości fizykochemiczne kompozytów biomorficznych z roślin włóknistych

Autor: mgr inż. Justyna MAJEWSKA *de domo* Zachariasz
Promotor: doc. dr hab. Marta KRZESIŃSKA
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk, Zabrze

Wstępna analiza manuskryptu wskazuje, że mamy do czynienia z pracą doktorską o dużej wartości poznawczej, opublikowanej w częściach w wielu znaczących periodykach, w tym o najwyższym IF = 4,542, a w 4 pozycjach - tylko z Promotorem pracy.

Fakt ten zobowiązuje do analizy pracy doktorskiej zarówno pod kątem nowości wnoszonych do znanego stanu wiedzy jak i dojrzałością w zakresie przedstawianego obszaru analityczno – badawczego, co najczęściej sprowadza się do wykorzystania najnowszych technik instrumentalnych.

Rozprawa doktorska dotyczy wytwarzania biomorficznych kompozytów węgiel/polimer z dwóch prekursorów – nośników, z roślin włóknistych i dwóch wypełniaczy: poli(alkoholu furfurylowego) i chitozanu, który jest „półnaturalnym” polimerem powstałym jako pochodna naturalnej chityny.

Jak jest to często podkreślane w pracy, punkt wyjścia do badań nad wytwarzaniem monolitycznych węgli aktywnych w formie kompozytów, są materiały niewyczerpywalne w naturze. Ich budowa anatomiczna jest charakterystyczna często monokierunkowa, czego trudno oczekiwać na uzyskanie na innej drodze, zwłaszcza z surowców syntetycznych. Jakkolwiek materiał roślinny dla wytwarzania węgli aktywnych jest powszechnie znany (drewno, pestki owoców, doskonałe są dla tego celu łupiny z orzechów kokosowych, kolby kukurydzy itd.) to jednak przyjęty tutaj biomorficzny materiał roślinny jest szczególnego znaczenia. Jest to bambus z gatunku roślin o największej znanej szybkości wzrostu (*Dendrocalamus strictus*) znany bardziej jako „solid iron bambo” (stąd akronim SIB) oraz ogrodowa juka (*Yucca flaccida*) (YF) z której z łodyg można wycinać monolityczne kształtki. Należy podkreślić, że dobór materiałów biologicznych jest wynikiem wieloletnich badań Promotora pracy, Pani doc. Marty KRZESIŃSKIEJ nad tymi nośnikami - stał się on oryginalnym dorobkiem CMPiW w Zabrzu. Naśladowanie w rozumieniu zielonej chemii - o ile pod tym pojęciem rozumiemy *ex definitione* projektowanie produktów i procesów chemicznych, redukujących lub eliminujących użycie i wytwarzanie substancji niebezpiecznych - wzbogaca wiedzę zarówno technologiczną jak i przyrodniczą.

Odnosnie przyjętych wypełniaczy, to o ile zgodnie z tym jak zaznaczono na str. 20 – 22, zwłaszcza cytując pozycje [40,91] (interesujące wyniki dla grafitu ekspandowanego, interkalowanego poli(alkoholem furfurylowym)) to PFA winien prowadzić do pozytywnych

efektów, ale jednak wybór chitozanu w ujęciu podanym w pracy, zwiększa zakres jego stosowalności, a przez to - atrakcyjność.

Jakkolwiek nadrzędnym celem jest wytwarzanie kompozytów biomorficzny C/polimer (syntetyczny, półnaturalny) to fotografia rys. 14 przekonuje, że w istocie założono programowanie kształtów geometrycznych o określonych wymiarach, co posiada ogromne znaczenie w warunkach procesowych, wykorzystujących nowe złoża aktywne. W ten sposób biomorficzne kompozyty stają się też izomorficznymi. Należy podkreślić, że otrzymane w tej pracy (i związanych z nią publikacjami) wytworzone kompozyty nie są opisane w literaturze, co dodatkowo wzmacnia wartość dysertacji.

Pewnym jednak ograniczeniem w technologii wytwarzania nowych kompozytów jest rozkład porów, tutaj mamy do czynienia tylko z układem makro – mezopor, przy czym proces karbonizacji zamyka makropory, zwiększając udział mezopor – brakuje oczywiście dalszego rozwinięcia do mikropor. Do tego zagadnienia powrócę.

Zgodnie ze schematem otrzymywania biomorficznych ceramik i kompozytów z prekursorów roślinnych (str. 10, rys. 1) jasno przedstawiony plan pracy własnej przedstawia rys. 12 (str. 25) a dokładny schemat ideowy otrzymywania kompozytów (SIB, YF) z PFA i chitozanu ilustruje rys. 15. Wspomniany schemat jest wynikiem wielu prac wcześniejszych, umożliwiających uzyskiwanie końcowego etapu, jakim są kompozyty zestawione wraz z prekursorami i nośnikami.

W zakresie surowców charakterystykę zawężono tylko do analizy elementarnej prekursorów roślinnych (str. 26) natomiast samo omówienie oznaczeń właściwości fizykochemicznych biokarbonizatów i kompozytów zawarte jest na 5 stronach (str. 30 - 35). Nie zapomniano również, że do czynienia mamy z delikatnymi roślinkami, a więc oznaczono także skurcz w kierunku osiowym i radialnym w procesie pirolizy i sztywność struktury metodą ultradźwiękową. Prócz podstawowych właściwości fizykochemicznych wyznaczono charakter chemiczny powierzchni wewnętrznej struktury porowatej kompozytów metodą selektywnego zobojętniania Boehm'a. Metoda ta szczególnie interesująca dla podobnych badań kwasowo – zasadowych powierzchni węgla aktywnych w zakresie udziałów wszystkich grup kwasowych a także indywidualnie grup karboksylowych, laktonowych, fenolowych, karbonylowych – należy do oznaczeń żmudnych.

Wyniki badań zostały szczegółowo omówiono na dalszych stronach pracy (str. 35 – 74) i przebijają z nich bardzo analityczne podejście do otrzymanych wyników, często przywołując jako punkt odniesienia temperaturę karbonizacji w zakresie $300^{\circ}\text{C} \leq T_k \leq 600^{\circ}\text{C}$ a nawet 950°C . Wiadomo, że im wyższa temperatura karbonizacji, tym większy ubytek masy ale ponieważ zależności mogą być krzywoliniowe (np. rys. 20) to umożliwia świadomy wybór wariantu wytwarzania pod względem jakości kompozytu i wydajności. Zakres wyższych temperatur ($600^{\circ}\text{C} - 950^{\circ}\text{C}$) sprzyja bowiem porządkowaniu struktury.

Zagadnienie, które wymaga szerszego komentarza to metoda badań struktury porowatej w badaniach niskotemperaturowej adsorpcji azotu metodą BJH (Barrett- Joyne – Halenda).

W wyniku tych badań otrzymujemy rozkład objętości porów a nie powierzchnię BET – tak jak to podano w tabeli 12 (str. 76) - wielkości, która jest bardzo dobrze rozpoznawalna w klasyfikacji złożów aktywnych. Jedyna podana wartość dla SIB wg. BET wynosi $292 \text{ m}^2/\text{g}$ (tabela 12), a więc jest to wartość bardzo mała. Objętość makro/mezopor w cm^3/g jest wielkością mniej identyfikowalną chyba, że poda się wartościowo punkt odniesienia (ponownie tabela 12). Tymczasem w pracy np. str. 42 (rys. 24) na tym samym rysunku mamy oś wymiarową wyrażoną w nm i w μm ($1\mu\text{m} = 10^3 \text{ nm}$), a innym razem w tekście podajemy maksimum dla wartości 2 nm (str. 70₃) a na str.71, lewa część rys. 59 zwymiarowanie kończy się na 6 nm, a więc ocena wspomnianą metodą zmian objętości nie jest prosta.

Oczekuję tutaj wyjaśnień.

Obszerne badania jakościowe wraz z komentarzem kończą się trzema przykładami wykorzystania otrzymanych kompozytów:

- 1) jako sondy tlenometryczne,
- 2) w reakcji utleniania fenolu H_2O_2 ,
- 3) adsorpcji jonów arsenu (III).

Odnosnie pierwszego przykładu nie mam zastrzeżeń, badania były prowadzone w CMPiW, gdzie tematyka ta jest od lat z powodzeniem prowadzona na wysokim poziomie.

Natomiast pewne niejasności dotyczą dwóch pozostałych, wykonywanych za granicą, odpowiednio w Zagrzebiu i Sofii.

W przypadku fenolu, niewiele wiemy jakie było przesłanie tego doświadczenia, czy problemem jest usunięcie fenolu (np. z wód koksowniczych) czy badanie efektów katalitycznych. W moim przekonaniu przykład jest zbyt bogaty by mógł coś jednoznacznie wyjaśnić. Jak wiadomo, fenol bardzo łatwo się adsorbuje istnieje nawet liczba fenolowa, którą oznacza się (PN-83/C-97555.06) jako masę węgla aktywnego niezbędną do obniżenia stężenia fenolu z 0,1 do 0,01 mg/dm³ w 1 dm³ roztworu, a więc w ilościach milimolowych. W tym przypadku stężenie początkowe wynosi 0,01 mol/dm³, a więc efekt sorpcji nie może być pominięty. Przypominam sobie jedną z prac własnych, gdzie bardzo dobre efekty usunięcia fenolu z wód koksowniczych uzyskano przy pomocy węgla aktywnych średniej jakości. Z drugiej strony, ogólnie znany jest fakt katalitycznego rozkładu wody utlenionej solami nieorganicznymi, metalami itd., a więc również tutaj obserwujemy przebieg reakcji niezależnej, o czym świadczy rys. 65 - zmniejszanie się udziału wody utlenionej jest bardzo zbliżone dla obu katalizatorów, a więc interpretacja podana w pracy nie już taka jednoznaczna. Z kolei z rys. 64 wynika, że stosowany w nadmiarze SIB jest mniej skuteczny niż miedziowa forma zeolitu HZSM-5. Pomijając bardziej szczegółowe analizowanie kinetyki przebiegu reakcji, poprzez śledzenie zmian udziałów obu komponentów nie wytłumaczono, dlaczego dla tego samego rozkładu H_2O_2 obserwuje się tak różne efekty dla krzywej (lub dwóch prostych) dla fenolu.

Przykład adsorpcji jonów As(III) jest dobrze dobrany i jest niezwykle ważny z punktu widzenia środowiska, ale trudno zrozumieć przykłady podane na rys. 66 i 67. Rys. 66 – kinetyka sorpcji, powołuje się na lit. [117], która – jak przypuszczam – jest podana omyłkowo (dodatkowo - czego nie powinno się praktykować, to osie opisane są w języku angielskim).

Z kolei rys. 67 – statyka sorpcji, przy niewyjaśnionych osiach (symbole: c_e/q_e vs. c_e oraz $1/q_e$ vs. $1/c_e$, $R = \dots$ zapewne chodzi tu o współczynnik korelacji liniowej) sugeruje, że zastosowano liniowy układ skal funkcyjnych wg. izotermi Langmuira ale bez szczegółowych wyjaśnień co jest co. Należy tutaj dodać, że pozytywne efekty uzyskano dopiero stosując aktywację parą wodną, co z pewnością korzystnie zmienia powierzchnię właściwą i rozkład porów, lecz końcowych analiz nie podano.

Podane wątpliwości wymagają uściśleń, ale nie wpływają na wartość badań aplikacyjnych.

Lektura pracy doktorskiej nasunęła jeszcze dwie uwagi, które może zostaną wykorzystane w dalszych pracach.

Po pierwsze:

- pomimo że praca opublikowana jest w 8 czasopismach o określonym IF i 3 publikacjach krajowych, jak i przedstawiano ją na kilku konferencjach - co już zasługuje na wyróżnienie, to dysertacja winna stanowić całość problemu i brakuje mi końcowego zestawienia wyników właściwości nowych materiałów kompozytowych, dla najbardziej korzystnego wariantu T_k . Takie zestawienie jeszcze z odniesieniem do znanego stanu wiedzy byłoby wartościowym kompendium wiedzy osiągniętego wysokiego poziomu pracy. Może uda się skonstruować taką tablicę w autoreferacie.

Po drugie:

- zagadnienie to przebija się bardzo delikatnie w pracy, pominięty jest problem możliwości dalszej aktywacji karbonizowanego wypełnienia, celem zwiększenia wewnętrznej powierzchni właściwej. Mam tu na uwadze znany fakt aktywacji chemicznej KOH/NaOH, która umożliwi w wielu przypadkach uzyskanie powierzchni właściwych rzędu 2000 m²/g. Delikatnie wspomina się o tym na str.70, już dla przykładu sorpcji As(III) na str. 80, konieczna była aktywacja parą wodną.

Dlatego proszę o ustosunkowanie się do tego zagadnienia, a konkretnie do pytania – czy istnieje potrzeba zmodyfikowania tej technologii o możliwość wewnętrznej aktywacji chemicznej KOH/NaOH?

Wszystkie wymienione tutaj uwagi są małego rzędu, praca jest na bardzo wysokim poziomie i znakomicie wypełnia niszę w zakresie wytwarzania monolitycznych, izomorficznych złóż aktywnych z biopreursorów. Świadczą o tym chętnie przyjmowane do druku prace o wysokim IF, jak również opracowana metodyka wytwarzania oraz badania właściwości i testów aplikacyjnych. Jeżeli pojawiają się wątpliwości to sadzę, że bez kłopotu zostaną wyjaśnione, a w dalszych pracach – usunięte.

Praca jest napisana bardzo dobrym językiem, zawiera wiele szczegółowych danych o samej pracy, np. streszczenie, zestawienia tablic i rysunków. Korekta jest wykonana starannie i nie znalazłem zbyt wielu uchybień czy usterek. Niektóre z nich wypisałem.

Praca spełnia kryteria wszelkie kryteria obowiązujące dla prac doktorskich zgodnie z ustawą o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku, przeto wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponieważ pozytywnie oceniam możliwość jej wyróżnienia, więc w dniu jej publicznej obrony przekażę stosowny wniosek, o ile taka sytuacja się wytworzy.

Uwagi drobne

0. Wstęp zawarty na str. 9 – 24 to w zasadzie część literaturowa, najczęściej wstęp nie przekracza 2 stron, w analizie termicznej stosuje się pojęcie – szybkość ogrzewania (a nie grzania),

1. str. 3 – brak wymiarów, pomijam brak skrótów nazw urządzeń i aparatury, brak wyjaśnienia BJH (jest dopiero na s.70), BET (s.76), nie stosuje się wyjaśniania skrótu skrótem (Ch),

2. str. 12 i 75 (w połowie) – brak znaków przestankowych,

3. str. 27 i 30 - winno być K/min,

4. str.30₁₄ – winno być Budapest,

5 str. 31 i dalsze, wzory (1) do (3) - niepotrzebny wymiar po lewej stronie wzorów,

6. str. 33, wzór (4) – brak korekty, niepotrzebne nawiasy przy wymiarach,

7. od str. 36 - rys.17, 18, 19, 32, 40, 49 i 56 – wartość arbitralna (dw/dT) nie jest pojęciem zrozumiałym i stosowanym w analizie termicznej,

7. str. 38⁷, 53⁴, 63⁸ – co oznaczają zapisy: (R-nie (1)), (R-nie (3)), (R-nie7)?

8. str. 45¹ – Prędkości rosną...po czym spadają.,

9. str. 94 [80] – chyba literówka, [86] – na pewno,

10. str. 95 [116] – jedyne podkreślenie w spisie literatury Autorki pracy J.Zachariasz.

11. pozostałe literówki: 14¹⁴, 33₁, 20₁₀, 20₁₄.