



Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii

Chemicznej

---

Prof. dr hab. Leszek Rycerz

Wrocław, 23.08.2024

**RECENZJA**

**Rozprawy doktorskiej mgr inż. Alicji Małgorzaty Dzieńisz**

**pt. „Właściwości sorpcyjne wybranych sorbentów”**

Podstawą formalną niniejszej recenzji jest pismo prof. dr hab. inż. Zofii Lendzion-Bieluń - Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie z dnia 25 czerwca 2024 roku informujące o powołaniu mnie przez Radę Dyscypliny Inżynieria Chemiczna na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Alicji Małgorzaty Dzieńisz. Jednocześnie Przewodnicząca Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna poinformowała, że recenzja powinna zawierać szczegółowo uzasadnioną ocenę spełnienia przez recenzowaną rozprawę doktorską warunków określonych w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14. 03. 2003r. *o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz. U. z dnia 21.06. 2016r., poz. 882). W myśl zapisów tego artykułu „Rozprawa doktorska, przygotowana pod opieką promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego lub artystycznego oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej lub artystycznej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej”.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Alicji Małgorzaty Dzieńisz pt. „Właściwości sorpcyjne wybranych sorbentów” została wykonana w Katedrze Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie pod kierownictwem dra

hab. inż. Macieja Jabłońskiego, prof. ZUT. Rozprawa ta składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, wprowadzenia, spisu treści, czterech rozdziałów, spisu literatury cytowanej oraz wykazu rysunków i tabel. Całość liczy 154 strony. W pracy umieszczono 109 rysunków i 7 tabel ilustrujących omawiane zagadnienia. Spis cytowanej literatury obejmuje 95 pozycji.

Jest to obszerna praca eksperymentalna, w której Doktorantka skupiła się na badaniach procesu adsorpcji lotnych związków organicznych (LZO) na wybranych adsorbentach. Jest to opracowanie leżące w obszarze badań podstawowych, lecz z potencjalną możliwością wykorzystania uzyskanych wyników w praktyce. Układ ocenianej rozprawy doktorskiej jest w miarę typowy. Doktorantka wprowadza czytelnika w pracę wstępem, dokonuje przeglądu literaturowego poświęconego ogólnej charakterystyce lotnych związków organicznych, adsorbentów (zeolity i węgle aktywne) oraz charakterystyce procesów adsorpcyjnych. Część eksperymentalna pracy rozpoczyna się sformułowaniem celu i zakresu pracy oraz charakterystyką wybranych do badań lotnych związków organicznych i adsorbentów. W kolejnym kroku Doktorantka przedstawia wyniki badań i ich dyskusję. Rozprawę kończy podsumowaniem oraz wnioskami.

Jako cel pracy Doktorantka postawiła sobie zbadanie struktury i właściwości wybranych adsorbentów oraz zbadanie kinetyki adsorpcji wybranych lotnych związków organicznych na wytypowanych adsorbentach w warunkach przepływowych i statycznych. Niestety z podrozdziału „Cel i zakres pracy” nie wynika jakie adsorbenty i jakie lotne związki organiczne zostały wytypowane do badań. O tym, że wybranymi adsorbentami są zeolit HiSiv 333 i węgiel aktywny N3, a lotnymi związkami organicznymi toluen, alkohol izopropylowy i alkohol n-propylowy można dowiedzieć się z kolejnych podrozdziałów części eksperymentalnej.

W literaturowej części pracy Doktorantka skupia się na wprowadzeniu czytelnika w tematykę lotnych związków organicznych i procesów adsorpcji. Rozpoczyna od ogólnego opisu lotnych związków organicznych (LZO) oraz adsorbentów ze szczególnym uwzględnieniem zeolitów i węgla aktywnych, a następnie dokonuje charakterystyki procesów adsorpcyjnych. W mojej ocenie część literaturowa jest niepełna, bo nie zawiera analizy danych literaturowych dotyczących adsorpcji wytypowanych do badań lotnych związków organicznych.

W części doświadczalnej obserwuje się pewne odstępstwa od klasycznego podejścia. Stosowane w badaniach materiały Doktorantka opisała w podrozdziałach „Charakterystyka wybranych lotnych związków organicznych” i „Charakterystyka wybranych adsorbentów”. Brakuje natomiast wydzielonego opisu stosowanych metod badawczych. Metody te opisane są

w poszczególnych podrozdziałach części eksperymentalnej. To z tych podrozdziałów wynika, że doktorantka w badaniach adsorpcji wybranych LZO posługiwała się metodą przepływową wykorzystując do tego celu instalację adsorpcyjną własnej konstrukcji i metodą statyczną wykorzystując analizator grawimetryczny. Dodatkowo wykorzystywała również metody TG i DSC do badania procesu desorpcji LZO oraz metodę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej (XRF) do badania składu fazowego i chemicznego stosowanych adsorbentów.

Wyniki badań i ich dyskusja stanowią kolejny etap pracy. Doktorantka wyznaczyła skład fazowy i chemiczny stosowanych do badań adsorbentów (zeolit HiSiv 3000 i węgiel N3), wyznaczyła ich powierzchnię właściwą i objętość porów wykazując, że węgiel aktywny posiada 3,5 razy większą powierzchnię właściwą i trzykrotnie większą objętość porów. Wykorzystując izotermę adsorpcji N<sub>2</sub> w temperaturze -196 °C i adsorpcji CO<sub>2</sub> oraz teorię funkcyjną gęstości (DFT) wyznaczyła rozkład wielkości porów tych adsorbentów. W następnym etapie badań wyznaczyła izotermę adsorpcji toluenu, izopropanolu i n-propanolu oraz wody na wymienionych wyżej adsorbentach metodą dynamiczną w temperaturach 20 i 30 °C. Wyznaczyła również izotermę adsorpcji toluenu, izopropanolu i wody na zeolicie (w temperaturach 20, 40, 60, 75, 100, 120 i 140 °C) oraz izopropanolu (w temperaturach 20, 30, 40, 60 i 75 °C) i wody (w temperaturach 20, 30, 40 °C) na węglu aktywnym N3 metodą statyczną. Kolejnym zagadnieniem, którym zajęła się Doktorantka było badanie desorpcji zaadsorbowanych na zeolicie i węglu aktywnym związków (toluen, n-propanol, izopropanol i woda) metodą termogravimetrii (TG) i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Uzyskane krzywe TG i DSC Doktorantka wykorzystwała do określenia zakresu temperaturowego desorpcji. Rozdziały poświęcone tym badaniom budzą niedosyt interpretacyjny. Jeżeli chodzi o krzywe TG to można było dokonać porównania masy związku ulegającego desorpcji z masą związku zaadsorbowanego. Niepoprawne jest też stwierdzenie, że np. „różnica pomiędzy krzywą TG odgazowanego zeolitu a krzywymi dla izopropanolu wynosi od około 34% do 44 %”. Należy porównywać masy substancji, które uległy desorpcji. Również wyniki pomiarów DSC nie zostały w pełni wykorzystane. Krzywe DSC pozwalają na wyznaczenie entalpii desorpcji badanych związków, a takiego wyznaczenia Doktorantka dokonała jedynie dla desorpcji izopropanolu uzyskując dość dobrą zgodność z wynikami obliczeniowymi.

Kolejnym zagadnieniem, którym zajmowała się Doktorantka, była kinetyka adsorpcji badanych związków (toluen, izopropanol i n-propanol) na zeolicie i węglu aktywnym. W rozdziale poświęconym kinetyce moje wątpliwości budzi próba bezkrytycznego korzystania z modeli wykorzystywanych do opisu procesów zachodzących w analizie termicznej (str. 114).

Modele te mają sens fizyczny związany z zachodzącym procesem (np. model kurczącej się sfery), którego trudno doszukiwać się w przypadku adsorpcji. Niekonieczne było również korzystanie z równania (34). Można było wykorzystać równanie  $dq/dt = k(q_e - q_t)$ , w którym  $q_t$  oznacza ilość zaadsorbowaną w czasie  $t$ , a  $q_e$  ilość zaadsorbowaną w stanie równowagi (tym bardziej, że na rysunkach dotyczących kinetyki nie pojawia się symbol  $\alpha$  tylko  $q$ ). Biorąc pod uwagę dalszą część rozdziału poświęconego kinetyce adsorpcji domyślam się, że Rysunki 88-92 przedstawiają tylko część uzyskanych wyników, bo sugerują to Rysunki 93-104. Uważam jednak, że taka informacja powinna znaleźć się w pracy. W tekście brak również informacji w jaki sposób wyznaczono energię aktywacji adsorpcji izopropanolu na zeolicie (Rys. 105).

Ostatnim zagadnieniem jakim zajmowała się Doktorantka było przewidywanie równowagi adsorpcji mieszaniny pary wodnej i par związków organicznych na węglu aktywnym. Efektem pracy było opracowanie prostego równania opisującego jednoczesną adsorpcję wody i związku organicznego pozwalającego na określenie wpływu pary wodnej na adsorpcję tego związku.

Na końcu rozprawy Doktorantka podsumowuje całą pracę i dokonuje porównania właściwości adsorpcyjnych zeolitu i węgla aktywnego w odniesieniu do badanych lotnych związków organicznych. Wskazuje również na duży wpływ obecności pary wodnej na adsorpcję związku organicznego, co musi być uwzględnione przy projektowaniu instalacji adsorpcyjnych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest ciekawym opracowaniem naukowym. Jej część eksperymentalna jest logicznie zaplanowana i zrealizowana, ale interpretacja uzyskanych wyników budzi niedosyt. Doktorantka opanowała szereg technik badawczych i analitycznych. Realizacja założonego bardzo obszernego programu badań z pewnością wymagała dużego zaangażowania i wkładu pracy Doktorantki. Poważnym minusem rozprawy są błędy językowe i rzeczowe wynikające najprawdopodobniej z braku uważnej korekty. Najważniejsze niejasności i niedomówienia, które Doktorantka powinna wyjaśnić znajdują się poniżej.

#### **Uwagi ogólne:**

1. Tytuł rozprawy „Właściwości sorpcyjne wybranych sorbentów” jest zbyt ogólny i nie informuje o celu i zawartości pracy. Właściwszy byłby np. tytuł „Sorpcja lotnych związków organicznych (LZO) na wybranych sorbentach”
2. Brak przeglądu literaturowego dotyczącego adsorpcji badanych związków i porównania uzyskanych wyników z danymi literaturowymi
3. Brak tabeli z opisem stosowanych symboli
4. Cel pracy (str. 29) – brak określenia LZO i adsorbentów, które będą przedmiotem

badan

5. Jaki jest cel zamieszczenia na str. 30 całego akapitu poświęconego benzenowi, skoro do badań wytypowano toluen?
6. Tabela 1 na str. 33:
  - a) brak odnośników literaturowych do danych zawartych w tabeli,
  - b) prężność pary  $p/p^0$  jest wielkością bezwymiarową,
  - c) ilość cyfr znaczących dla ciśnienia krytycznego wody jest zbyt duża,
  - d) wartości  $p/p^0$  są niepoprawne
7. Błąd rzeczowy na str. 41 i 135– SiO<sub>2</sub> i MgO to nie są pierwiastki
8. Brak jakiegokolwiek opisu stosowanej metody DFT wspomnianej na str. 42 lub chociażby odnośnika literaturowego
9. Prawidłowe określenie DFT to nie teoria funkcjonalnej gęstości (str. 45) ale teoria funkcjonału gęstości
10. Funkcja rozkładu gęstości porów (str. 46-47, Rys. 13-14, str. 50-51 Rys. 18-19): z izotermy adsorpcji N<sub>2</sub> w temperaturze -196 °C liczy się całkowitą krzywą rozkładu objętości porów (brak takiej krzywej) a z niej krzywą różniczkową (rys. 13-14 i 18-19). Na krzywych różniczkowych powinny być umieszczone punkty eksperymentalne, których brak (patrz publikacja: J. Choma, M. Jaroniec, Nowe metody opisu struktury porowatej węgla aktywnych na podstawie danych adsorpcyjnych, Ochrona Środowiska 3 (74) 1999, 13-17)
11. Nie istnieje pojęcie „maksymalne ciśnienie nasycenia” (str. 54-55). Doktorantka prawdopodobnie ma na myśli maksymalną prężność par badanej substancji w trakcie pomiaru
12. Interpretacja krzywych TG (str. 87 i dalsze): co oznacza stwierdzenie „Różnica pomiędzy krzywą TG odgazowanego zeolitu a krzywymi dla izopropanolu wynosi od około 34% do 44%”? Jest to określenie całkowicie niejasne i niepoprawne. Czego to stwierdzenie ma dowodzić? Prawidłowa interpretacja krzywych TG dotyczy zakresu temperaturowego i ubytku masy próbki. Najprościej można było sporządzić Tabelę, w której masę zaadsorbowanego związku porównuje się z ubytkiem masy próbki związanej z desorpcją.
13. Pomiary DSC: na rys. 77, 78, 81, 82, 83 pojawiają się efekty egzotermiczne a przecież desorpcja jest procesem endotermicznym. Moim zdaniem nastąpiła zamiana miejsc próbki badanej i odnośnika
14. Pomiary DSC – na rys. 77 (desorpcja izopropanolu) występują efekty egzotermiczne a w Tabeli 6 (str. 111) występuje wartość endotermiczna (47,3kJ mol<sup>-1</sup>)

15. Dyskusja dotycząca wyników pomiarów DSC jest zbyt lakoniczna. Mając do dyspozycji krzywe DSC można było policzyć entalpie desorpcji wszystkich badanych związków
16. Rys. 85 – Na rysunku entalpia adsorpcji jest dodatnia (proces adsorpcji endotermiczny?), a w Tabeli 5 entalpia jest ujemna (proces adsorpcji egzotermiczny). Jak to wyjaśnić?
17. Dlaczego wykonano obliczenie entalpii adsorpcji tylko dla izopropanolu
18. W Tabeli 5 podano wyniki obliczeń entalpii adsorpcji izopropanolu na zeolicie metodami Marquardta i Linearyzacji. W tekście rozprawy brak opisu tych metod lub chociażby odnośnika literaturowego
19. Str. 112 według Doktorantki w równaniu (21)  $k$  jest współczynnikiem przepływu masy. Czy jest to prawda?
20. Jaki jest sens bezkrytycznego korzystania z modeli wykorzystywanych do opisu procesów zachodzących w analizie termicznej (str. 114). Modele te mają sens fizyczny związany z zachodzącym procesem (np. model kurczącej się sfery), którego trudno doszukiwać się w przypadku adsorpcji
21. Równanie (35) jest niepoprawne. Jak wobec tego Doktorantka dokonała obliczeń prezentowanych na Rys. 86-91, na których nie ma wartości  $\alpha$  tylko  $q$  (ilość zaadsorbowanej substancji na gram adsorbenta).
22. Równanie (37) jest niepoprawne. Nie można od stężenia odejmować masy. Również równanie (38) jest niepoprawne. Powinno być  $\alpha = q/(c_{A0} \cdot V)$
23. Doktorantka pisze „wykorzystując zależność przedstawioną na wykresie (rysunek 99) można oszacować wartość energii aktywacji dla poszczególnych stężeń izopropanolu w fazie gazowej. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 105.” W jaki sposób je wyznaczono? Wyznaczenie energii aktywacji wymaga znajomości stałych szybkości przynajmniej w trzech temperaturach.

#### **Uwagi szczegółowe:**

1. str. 10 – podając parametry charakteryzujące sorbenty Doktorantka wymienia między innymi zawartość wilgoci w adsorbentach węglowych. Parametr ten odnosi się również do innych adsorbentów
2. str. 11 – żargonowe określenie „z greki”, zamiast z języka greckiego
3. str. 11 – w zdaniu o definicji zeolitów pojawia się informacja, że „zeolity są to krystaliczne, uwodnione glinokrzemiany o strukturze ramowej metali alkalicznych lub ziem alkalicznych oraz metali dwuwartościowych”. Metale ziem alkalicznych to są również metale dwuwartościowe

4. str. 13 – określenie „wartość stosunku krzemu i glinu”. Jakiego stosunku?
5. str. 13 – zdanie „Zmiana Al na Si generuje nierównowagę naładowania, co powoduje konieczność włączenia kationu” jest niepoprawne. Zastąpienie atomu glinu atomem krzemu wymaga kompensacji ładunku, ale za pomocą anionu
6. str. 14 – niezgrabne sformułowanie „... część natomiast o rozmiarach większych od średnicy porów, zostaje wyłączona”
7. str. 14 – Kataliza heterogeniczna i adsorpcja nie powoduje szerokiego zastosowania sit molekularnych tylko wykorzystuje sita molekularne
8. str. 19 i inne – podając masę cząsteczkową do wartości liczbowej dodajemy wymiar g/mol
9. str. 20 – niepoprawna definicja adsorpcji – porównaj z definicją na str. 3
10. str. 20 – stwierdzenie „Aby proces był samorzutny zmiana entalpii swobodnej, określona zależnością  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , musi być mniejsza od zera,  $\Delta G < 0$ , zatem zmiana entalpii  $\Delta H$  również musi być ujemna” nie zawsze jest prawdziwe. Jest to zależne od wartości i znaku  $\Delta S$
11. str. 21 – Powinno być „Atutem absorpcji jest...”) a nie „Atutem adsorpcji są...”
12. str. 22 – „Długość swobodnego przebiegu cząsteczek” - powinno być „średnia droga swobodna cząsteczek”
13. str. 23 – w równaniu (2) nie powinien być stosowany symbol G bo jest on wykorzystywany do oznaczenia entalpii swobodnej Gibbsa
14. str. 24 – co oznacza „określenie czasów skoku na podstawie pomiarów NMR”?
15. str. 24 – wyrażenie „bilansu cieplnego oraz wymiany ciepła” jest błędne – bilans cieplny to równanie wymiany energii cieplnej
16. str. 24 – błędny fragment zdania „ilość adsorbentu pochłoniętego ze strumienia przepływających gazów przez nieruchomą warstwę adsorbentu..”
17. str. 25 – „W związku z wystąpieniem w zależności (9) trzech różnych parametrów...”. Ale w zależności (9) występują tylko 2 parametry
18. str. 26 – Funkcja stężenia nie może występować w równowadze z sorbowanym LZO
19. str. 27 – zjawiska zachodzące podczas procesu adsorpcji przedstawia rysunek 4 a nie 5
20. str. 31 – akapit 2 i 3 to praktycznie to samo. Należało je połączyć w jeden akapit
21. str. 36 – niepoprawny język polski dotyczący akapitu charakteryzującego adsorbent HiSiv 3000
22. str. 36 – właściwości fizyczne zeolitu: 1,6 nm to nie jest struktura zeolitu

23. str. 39 – stwierdzenie, że w badanym adsorbencie występuje rombowy układ krystalograficzny jest niepoprawne. Należałoby podać, że badany adsorbent krystalizuje w rombowym układzie krystalograficznym
24. str. 40 – zdanie „Biorąc pod uwagę widma dyfrakcyjne, przedstawione na rysunku 9 przedstawiono zestawienie widm dyfrakcyjnych węgla aktywnego” jest niepoprawne
25. str. 41 – Powinno być „Skład chemiczny zeolitu HiSiv 3000 określono metodą XRF za pomocą...”
26. str.48, Rys. 15 – na rysunku nie widać żadnego plateau
27. Rysunki 15 i 16 są niepotrzebne, bo dubluje je Rys. 17
28. Stopnie utlenienia pierwiastków w związkach podaje się w nawiasach, np. tlenek węgla(IV) a nie tlenek węgla IV
29. Str.52: Doktorantka pisze „...przez warstwę adsorbentu gazu obojętnego, w tym przypadku było to powietrze” - powietrze nie jest gazem obojętnym
30. Niepotrzebnie rozbudowania legenda na większości rysunków. Jako przykład podaję Rys. 25 podpisany „Zestawienie izoterm adsorpcji wybranych związków organicznych oraz wody wyznaczonych metodą dynamiczną na zeolicie HiSiv 300 w 20 °C”. Skoro w podpisie jest podany adsorbent i temperatura to nie ma potrzeby tej informacji dublować w legendzie rysunku
31. Język polski – podpisy pod rysunkami przedstawiającymi izotermy adsorpcji: Jest „Zestawienie izoterm adsorpcji .... wyznaczonych metodą dynamiczną na zeolicie...” Powinno być „zestawienie izoterm adsorpcji.... na zeolicie.... wyznaczonych metodą dynamiczną”
32. str. 77, dyskusja poprzedzająca Rys.46 jest niejasna, być może przyczyną jest niepoprawny język
33. str. 86, Rys. 59 – chyba złe oznaczenie krzywych TG dla adsorbenta odgazowanego i nieodgazowanego
34. str. 101 – brak nazwy aparatu wykorzystywanego do badań
35. Określenie dany moment czasowy to pleonazm, czyli masło maślane
36. Rysunki 99-104 nie przedstawiają zależności stałej szybkości adsorpcji od stężenia

#### Wniosek końcowy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska leży w obszarze badań podstawowych. Zawiera ona w swojej treści elementy nowości naukowej i stanowi oryginalne rozwiązanie



problemu naukowego. Doktorantka wykazała się znajomością licznych technik badawczych i analitycznych.

Moja ocena pracy, pomimo wielu uwag krytycznych, jest pozytywna. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Alicji Małgorzaty Dzieńsz spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w stosownej ustawie. Wnoszę zatem do Rady dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie Pani mgr inż. Alicji Małgorzaty Dzieńsz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the right.