

Lublin, dn. 6.08.2018

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Andżeliki GĘSIKIEWICZ-PUCHAŁSKIEJ** wykonanej
pod kierunkiem **dr hab. inż. Rafała J. WRÓBLA**
(Wydział Technologii Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu
Technologicznego w Szczecinie)

Przedstawiona do recenzji rozprawa pod tytułem "**Preparatyka i charakterystyka adsorbentów ditlenku węgla**" liczy 117 stron, zawiera 46 rysunków, 24 tabele i została przygotowana z uwzględnieniem 119 pozycji literaturowych (według wykazu literatury umieszczonego pod koniec rozprawy, str. 112-117).

Klimatyczne skutki gospodarczej działalności człowieka spowodowane są według IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change* – Międzyrządowa Komisja do Spraw Zmian Klimatu) między innymi nadmierną emisją gazów cieplarnianych, do których zaliczamy dwutlenek węgla. Z drugiej jednak strony ten uciążliwy „odpad” antropogenicznej działalności człowieka może być wykorzystany jako rozpuszczalnik lub ciecz robocza, nośnik energii odnawialnej, a przede wszystkim surowiec do produkcji różnych chemikaliów.

Potrzeba utylizacji dwutlenku węgla jest niezwykle ważnym zagadnieniem szczególnie w świetle ciągłego wzrostu emisji CO₂ do atmosfery spowodowanej zwiększonym zapotrzebowaniem świata na energię. Konieczność redukcji emisji dwutlenku węgla do atmosfery, zgodnie z polityką klimatyczną Unii Europejskiej, spowodowała szybki rozwój badań nad tzw. technologiami czystego węgla, a w szczególności technologiami wychwytywania i składowania dwutlenku węgla (CCS - *carbon capture storage*), a ostatnio również – technologiami wychwytu i wykorzystania CO₂ (CCU - *carbon capture utilization*). Technologie odzyskiwania i ponownego wykorzystywania dwutlenku węgla znane są już od drugiej połowy XIX wieku i obejmują trzy główne procesy opracowane w latach 1869-1922, a mianowicie: synteza kwasu salicylowego z soli sodowej lub potasowej fenolu i CO₂ (1869), proces Solvay’a do syntezy NaHCO₃-Na₂CO₃ (1882) oraz konwersja NH₃ i CO₂ do mocznika (1922). Przy wysokotonażowej produkcji mocznika, dwie pierwsze z wymienionych technologii są w znacznie mniejszym stopniu eksponowane, jako kierunki zagospodarowania dwutlenku węgla. Aktualne wykorzystanie komercyjne dwutlenku węgla w skali światowej szacowane jest na około 200 Mton/rok. Największe ilości CO₂ zużywane są do produkcji mocznika i procesu wspomaganego wydobycia ropy naftowej (*enhanced oil recovery* – EOR).



Tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Andżeliki Gęsikiewicz-Puchalskiej wpisuje się w problematykę poszukiwania rozwiązań nowych/modyfikowanych, efektywnych i tanich sorbentów charakteryzujących się zwiększoną, w stosunku do sorbentów komercyjnych, zdolnością sorpcyjną względem CO₂. Jakimi cechami powinien charakteryzować się „adsorbent idealny” Doktorantka opisała to w swojej pracy na stronach 12-13.

Recenzowana praca ma układ klasyczny, to znaczy została podzielona na część literaturową i doświadczalną, przy czym należy zaznaczyć że ta ostatnia jest częścią dominującą.

W części literaturowej rozprawy Doktorantka w sposób skondensowany omówiła zagadnienia związane z efektem cieplarnianym, sekwestracją CO₂, adsorbentami dwutlenku węgla, zwracając szczególną uwagę na dwie grupy adsorbentów (węgle aktywne i zeolity), które stanowiły główny obiekt zainteresowań i badań opisanych w części doświadczalnej. Tą część pracy czyta się z dużą przyjemnością, a ewentualne informacje dodatkowe związane z problematyką poruszaną w tekście można znaleźć w bogato cytowanej literaturze. Umiejętne zaprezentowanie szeregu informacji dotyczących różnych zagadnień ściśle ze sobą powiązanych z jednej strony wywołało uznanie recenzenta (o czym mowa powyżej), a drugiej strony pozostawiło pewien niedosyt. Czy jest on uzasadniony Doktorantka będzie mogła polemizować w trakcie publicznej obrony. Z całą pewnością zabrakło krótkiego (3-4 zdania) podsumowania części literaturowej jako całości. W przedstawionych treściach była również mowa o naturalnym efekcie cieplarnianym, ale zabrakło informacji o cyklach geologicznych Ziemi (naprzemienne okresy zimniejsze i cieplejsze) i ewentualnie powiązania tego faktu z obserwowanym aktualnie wzrostem temperatury (niezależnie od emitowanych zanieczyszczeń antropogenicznych).

Aktualnie chemicy wykorzystujący spektroskopię IR maksima pasm lub zakresy wyrażają w liczbach falowych (do nielicznych wyjątków zaliczana jest optoelektronika, gdzie nadal stosuje się μm), natomiast na stronie 6 rozprawy autorka podała zakresy pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego przez CO₂ w μm (zgodnie z cytowaną literaturą, pochodzącą jednak niemal sprzed 60 lat).

Część eksperymentalną rozprawy poprzedza przedstawienie celu pracy, a w dalszej kolejności zakres i metodyka badań, który stanowi integralną składową części doświadczalnej. Przedstawione zostały stosowane materiały i odczynniki chemiczne, preparatyka badanych układów, a także stosowane metody badawcze z uwzględnieniem

testów wieloetapowej cyklicznej adsorpcji/desorpcji CO₂ dla wybranych adsorbentów oraz testów selektywnej adsorpcji CO₂ z mieszaniny CO₂/N₂ dla wybranych adsorbentów.

Analiza tej części pracy nasuwa pytanie, czy wszystkie opisane czynności zostały wykonane przez Doktorantkę (np. charakterystyka fizykochemiczna). Nie jest wymieniony udział innych osób, zatem można uznać że tak było w istocie.

Wspomniany wcześniej cel i zakres pracy był wyznacznikiem wszystkich badań wykonanych przez doktorantkę.

Materiał doświadczalny został przedstawiony i omówiony w sposób systematyczny. Dyskusja wyników nie ograniczała się jedynie tylko do własnych spostrzeżeń i wniosków, ale również została uwzględniona cytowana literatura. Poszczególne sekcje prezentowanego materiału kończą się krótkim podsumowaniem. Ponadto rozdział 5.3 zawiera podsumowanie wszystkich przeprowadzonych badań (str. 97-102). Szkoda tylko, że Doktorantka nie zawarła dodatkowo wniosków cząstkowych wynikających z poszczególnych etapów przeprowadzonych badań. Ułatwiło by to w znacznym stopniu przedstawienie wniosków końcowych. Rozdział 6, w którym przedstawione są wnioski (nie jest dla mnie jasne dlaczego w nagłówku strony zamieszczono opis wybrane wnioski ?) w pełnej zgodności z przedstawionym celem pracy. Wydaje się, że liczba przedstawionych wniosków końcowych jest nieco zawyżona. Prawdopodobnie sugerowane wcześniej wnioski cząstkowe pozwoliłyby na wyodrębnienie tych wniosków końcowych, które należy uznać za najistotniejsze. Oczekuję, że w trakcie publicznej obrony doktorantka przedstawi w punktach najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań (z syntetycznym wykorzystaniem materiału zaprezentowanego w rozprawie na str. 97-102). Tym niemniej niezależnie od zamieszczonych uwag stwierdzam ścisły związek **pomiędzy przedstawionym celem pracy, a konkluzjami końcowymi**.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska nie jest wolna od pewnych uproszczeń, pomyłek oraz błędów, które czasami utrudniają ocenę przedstawionych treści i toku rozumowania autora (poniżej podano tylko wybrane przykłady).

- ◆ Spis treści – jeżeli brak jest kontynuacji to nie powinno się wyróżniać pojedynczych podrozdziałów (np. 2.2.1, 2.3.1, 5.2.1).
- ◆ Na początku pracy powinien się znaleźć wykaz wszystkich skrótów i akronimów wykorzystanych w treści pracy wraz z ich rozwinięciem (w języku angielskim i polskim). Należy jednak zaznaczyć, że wszystkie akronimy które pojawiły się w rozprawie po raz pierwszy były szczegółowo wyjaśnione.
- ◆ Słowo koncentracja (np. str. 5 12-ty wiersz od góry i str. 6 16-ty wiersz od góry) powinno być raczej zastąpione słowem stężenie, zawartość.
- ◆ Brak ujednolicenia jednostek (np. temperatura wyrażana jest zarówno w °C jak i K).

- ◆ Na stronie 13 użyto żargonowych określeń chemisorbenty i fizyisorbenty, a powinno być odpowiednio sorbenty chemiczne i sorbenty fizyczne.
- ◆ Na stronie 17 autorka błędnie podała akronim spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fourier'a, chociaż należy zaznaczyć że taki skrót również powszechnie występuje w literaturze naukowej. Zgodnie z poniżej przedstawionym słownikiem pojęć stosowanych w spektroskopii oscylacyjnej powinno się używać akronimu FT-IR.

J.E. Bertie, *Glossary of terms used in vibrational spectroscopy*, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (J.M. Chalmers and P.R. Griffiths, Eds.), Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2002, pp 3743-3791.

Quantity	Abbreviation	Meaning
Frustrated total internal reflection	FTIR	A name sometimes used for attenuated total reflection
<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>	FT-IR	Infrared spectroscopy practiced by the use of a Fourier transform spectrometer. Often abbreviated to FTIR but FT-IR is preferred to avoid confusion with frustrated total internal reflection
Attenuated total reflection	ATR	<i>Internal reflection from the interface ATR spectroscopy has also been called internal reflection spectroscopy, IRS, and frustrated total internal reflection, FTIR, spectroscopy</i>

Stwierdzam, że zawarte powyżej uwagi **nie podważają mojej pozytywnej oceny rozprawy Pani mgr inż. Anżeliki Gęsikiewicz-Puchalskiej**. Praca została przygotowana bardzo starannie, zarówno od strony edycyjnej, jak i graficznej.

Szerokie spektrum stosowanych technik badawczych wymuszało na Doktorantce poruszanie się w różnych dziedzinach i dyscyplinach wiedzy oraz techniki. Uzupełnieniem przeprowadzonych analiz fizykochemicznych były testy aktywnościowe spreparowanych układów. Interpretacja wyników badań nie budzi zastrzeżeń.

Pani A. Gęsikiewicz-Puchalska jest współautorką 4 publikacji naukowych (kolejna 5 została przesłana do druku), 15 prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych (komunikaty i postery) oraz jednym z autorów zgłoszenia patentowego. Wszystkie prace są ściśle związane z tytułem recenzowanej rozprawy. Praca doktorska była realizowana w ramach międzynarodowego projektu badawczego pt. „*Wychwytywanie CO₂ ze spalin przy użyciu nowych sorbentów stałych oraz ich zastosowanie w reaktorze z ruchomym złożem*” finansowanym przez NCBiR Pol Nor/237761/98/2014 (www.solsorb.zut.edu.pl). Część podziękowań zamieszczonych na początku pracy wyraźnie wskazuje, że Doktorantka docenia zalety i potrzebę pracy zespołowej.

Mając na uwadze wysoką jakość recenzowanej rozprawy oraz fakt, że część wyników została już opublikowana, uważam że powinna zostać ona wyróżniona o ile spełnione są inne warunki wewnętrzne związane z wyróżnianiem prac doktorskich na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Anżeliki Gęsikiewicz-Puchalskiej należy podkreślić wartość i znaczenie uzyskanych wyników eksperymentalnych, z możliwością ich dalszego dostosowania do rozwiązań praktycznych.

Zgodnie art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (*Dz. U. z 2003 r., nr 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami*) w punkcie 6:

„Rozprawa doktorska powinna być opatrzona streszczeniem w języku angielskim, a rozprawa doktorska przygotowana w języku obcym również streszczeniem w języku polskim. W przypadkach, gdy rozprawa doktorska nie ma formy pisemnej powinna być opatrzona opisem w języku polskim i angielskim”. Recenzowana rozprawa posiada streszczenia w języku angielskim (pierwsze strony rozprawy).

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Anżeliki Gęsikiewicz-Puchalskiej zgodnie z rozporządzeniem MNiSW z dnia 3 października 2014 (*Dz. U. poz.1383*) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (*Dz. U. z 2003 r., nr 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami*) **odpowiada wymogom** określonym przez wyżej wymienione ustawy. Wnoszę zatem do Wysokiej Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o **dopuszczenie** mgr inż. Anżeliki Gęsikiewicz-Puchalskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie jako recenzent rozprawy przedkładam formalny wniosek o jej **wyróżnienie**.

Kierownik Zakładu



prof. dr hab. Janusz Ryczkowski