

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Dzieniszewskiej pt.: „Wykorzystanie wybranych substancji bogatych w materię organiczną do usuwania barwników z wód i ścieków metodami sorpcji”

Formalną podstawą przygotowania opracowania jest Uchwała Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk nr 9/II/2018 z dnia 26 marca 2018 r.

Praca powstała pod opieką naukową Pani Prof. dr hab. inż. Joanny Kyzioł-Komosińskiej - promotora rozprawy.

Przedmiotem rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Dzieniszewskiej są badania modelowe usuwania syntetycznych barwników występujących w wodach i ściekach za pomocą metod sorpcji z wykorzystaniem sorbentów bogatych w materię organiczną.

Syntetyczne barwniki występujące w środowisku wodnym wytwarzane są przez różnorakie gałęzie przemysłu m.in.: włókienniczy, farbiarski, skórzaný, kosmetyczny czy papierniczy. Barwniki te nawet w niewielkich ilościach mogą zabarwiać znaczne obszary zbiorników wodnych, negatywnie wpływają na wrażenia estetyczne, a przede wszystkim utrudniają i hamują procesy fotosyntezy. Ponadto wykazują działanie toksyczne, kancerogenne i mutagenne w stosunku do wielu organizmów wodnych. Z uwagi na złożoną budowę cząsteczek, ich odporność na działanie światła i czynników chemicznych, są one trudno usuwalne z wód i ścieków za pomocą konwencjonalnych metod oczyszczania. Jedną ze skuteczniejszych metod ich usuwania jest adsorpcja z wykorzystaniem węgla aktywnego jako sorbentu. Wysokie koszty wytwarzania tego typu węgla, brak lub niewielki stopień ich regeneracji sprawia iż ciągle poszukiwane są nowe materiały sorpcyjne, które charakteryzuje duża dostępność, wysoka skuteczność i niski koszt otrzymywania. Szczególne miejsce w grupie potencjalnych materiałów sorpcyjnych odgrywają materiały naturalne i odpadowe, które łatwo się pozyskuje i nie wymagają one skomplikowanych zabiegów aktywacyjnych. Do materiałów

tych można zaliczyć minerały i skały ilaste, zeolity, odpady z przemysłu rolniczego oraz torfy, węgle brunatne i komposty. To właśnie potencjał sorpcyjny tych trzech ostatnich materiałów względem syntetycznych barwników anionowych i kationowych występujących w wodach i ściekach jest głównym tematem badawczym przedstawionej do recenzji pracy.

Zagadnienia poruszane w pracy dotyczą przede wszystkim badań podstawowych z zakresu inżynierii środowiska i chemii środowiska, a także mają aspekt praktyczny związany z możliwością zastosowania wybranych materiałów jako efektywnych sorbentów barwników syntetycznych. Bardzo ważny aspekt recenzowanej rozprawy stanowią zagadnienia, które mogą być niezwykle istotne dla zrozumienia i wyjaśnienia mechanizmu usuwania barwników i mogą mieć znaczenie dla badań aplikacyjnych związanych z właściwościami sorpcyjnymi badanych w pracy materiałów (sorbentów). W tym kontekście wybór tematu pracy można uznać za niezwykle trafny i aktualny.

Ocena redakcyjna rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Dzieniszewskiej łącznie ze spisem tabel i rysunków liczy 167 numerowanych stron. Tuż po stronie tytułowej znajdują się podziękowania, streszczenie w języku polskim i angielskim oraz spis treści. Zasadniczą część tekstową pracy rozpoczyna krótkie wprowadzenie, w którym zawarte są zwięzłe informacje na temat problemu występowania barwników, metod ich usuwania oraz materiałów wykorzystywanych w tym zakresie.

Następnie Autorka przedstawia tezy i cele pracy. Wskazuje na aspekty nowości związane z badaniem procesu usuwania z wód barwników syntetycznych o charakterze anionowym, które w procesach barwienia są znacznie częściej stosowane.

Postawione przez Autorkę tezy to:

- materiały organiczne takie jak: torf, węgiel brunatny i kompost, charakteryzują się wysoką pojemnością sorpcyjną w stosunku do barwników anionowych i kationowych powszechnie stosowanych w przemyśle włókienniczym i mogą być alternatywnym, tańszym i

łatwo dostępnym sorbentem w stosunku do powszechnie stosowanych węgli aktywnych;

- wybrane materiały bogate w materię organiczną charakteryzują się wysoką zdolnością wiązania barwników występujących w ściekach rzeczywistych pochodzących z przemysłu włókienniczego;
- pojemność sorpcyjna biolitów i kompostu zależy od ich właściwości fizykochemicznych, a także od budowy i charakteru barwników syntetycznych.

W ocenie recenzenta dwie pierwsze tezy przedstawiają ten sam zakres informacji i w pełni uzasadnione wydaje się ich połączenie.

Celem pracy było:

- określenie pojemności sorpcyjnej torfu, węgla brunatnego i kompostu w stosunku do barwników reaktywnych, bezpośrednich i kwasowych wykorzystywanych w przemyśle włókienniczym;
- określenie wpływu dawki sorbentu i substancji pomocniczych tj. NaCl, Na₂CO₃ i CH₃COOH na ilość wiązanych barwników;
- oszacowanie parametrów sorpcji w równaniach izoterm Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza metodami regresji liniowej i wyznaczenie izoterm najlepiej opisujących doświadczenie;
- określenie mechanizmu wiązania barwników o charakterze anionowym i kationowym;
- wyznaczenie szybkości procesu wiązania wybranych barwników przez biolity i kompost;
- określenie wpływu dawki sorbentu i stężenia początkowego wybranych barwników na kinetykę procesu sorpcji;
- określenie możliwości wykorzystania badanych sorbentów do oczyszczania ścieków rzeczywistych z zakładu włókienniczego.

Następny rozdział, który można uznać za bardzo dobre wprowadzenie do części badawczej to „Przegląd literatury”, w którym Autorka dokonuje charakterystyki ścieków przemysłowych w zależności od stosowanych procesów produkcyjnych płynnie przechodząc do ścieków przemysłu włókienniczego, w tym pochodzących z procesu barwienia. Omawia ich podstawowe parametry m.in. pH,

zasolenie, zabarwienie, ChZT, BZT. Bardzo szczegółowo analizuje barwniki i ich strukturę oraz zależności pomiędzy barwą a strukturą, wyjaśnia nomenklaturę i nazewnictwo barwników oraz budowę, podział i klasyfikację barwników organicznych. Na podsumowanie tej części rozdziału przedstawia wpływ barwników na środowisko wodne i człowieka.

Kolejne bloki tematyczne tego rozdziału to omówienie metod oczyszczania ścieków przemysłowych. Autorka po krótko przybliżyła metody mechaniczne, fizykochemiczne, chemiczne oraz biologiczne. Szczególnie dużo miejsca poświęca procesom adsorpcji i modelom izoterm, którymi te procesy można opisać. Na zakończenie tego rozdziału opisuje mechanizmy wiązania zanieczyszczeń na powierzchni sorbentów oraz przedstawia charakterystykę najbardziej popularnych nieorganicznych sorbentów przemysłowych (węgli aktywnych, żeli krzemionkowych, zeolitów, skał ilastych) oraz sorbentów organicznych (torfów, węgli brunatnych i kompostów).

Łącznie część teoretyczna pracy zajmuje 57 stron, co stanowi prawie 35% całej jej objętości. Ta część rozprawy została napisana z należytą starannością i dużą kompetencją, co zostało poparte rozeznaniem Doktorantki w literaturze związanej z tematyką pracy - 149 pozycji bibliograficznych, wśród których dominują artykuły naukowe w języku polskim i angielskim. Autorka w kompetentny sposób dokonała kompilacji najważniejszych zagadnień oraz przedstawiła zasadność ich wyboru. Efektem czego było jednoznaczne przedstawienie powodu podjęcia oryginalnych badań opisywanych w dalszej części pracy.

Na część doświadczalną rozprawy składają się 4 kolejne rozdziały: „Materiał do badań”, „Metodyka badań”, „Wyniki badań” i „Usuwanie barwników z rzeczywistych ścieków włókienniczych”.

Autorka dokonuje w nich krótkiej charakterystyki pochodzenia materiałów sorpcyjnych użytych w badaniach. Następnie przechodzi do opisu barwników syntetycznych, które mają szerokie zastosowanie w przemyśle włókienniczym, dzieląc je na trzy zasadnicze klasy techniczne: barwniki reaktywne, barwniki bezpośrednie i barwniki kwasowe. Kolejny rozdział to metodyka badań, w którym Autorka przedstawia zakres oznaczeń właściwości wybranych sorbentów i przygotowanie roztworów barwników oraz oznaczenie pojemności sorpcyjnej

torfu, węgla brunatnego i kompostu, jak również parametrów z równań izoterm sorpcji i badania kinetyki sorpcji.

Najistotniejszym rozdziałem recenzowanej pracy jest część określona jako „Wyniki badań”. W rozdziale tym przedstawione zostały wyniki badań wybranych biolitów i kompostu obejmujące: skład substancji organicznej, skład mineralny, skład chemiczny, zawartość i formy występowania żelaza, właściwości fizyczne i fizykochemiczne, na które składają się m.in.: powierzchnia właściwa, porowatość, zawartość porów, pH, pH_{pzc} , pojemność wymiany kationów i zawartość grup funkcyjnych.

Po analizie otrzymanych wyników w tym zakresie Doktorantka przechodzi do wyznaczenia pojemności sorpcyjnej badanych materiałów względem barwników reaktywnych, bezpośrednich i kwasowych oraz wpływu stężenia zawiesiny na proces sorpcji. Uzyskane wyniki badań Autorka uzupełnia informacjami na temat wpływu substancji pomocniczych ($NaCl$, Na_2CO_3 i CH_3COOH), które mają zasadniczy wpływ na jakość i wydajność procesu barwienia tkanin i włókien w zakładach przemysłu włókienniczego. Na podstawie uzyskanych wyników badań ilości wiązanych barwników przez sorbenty, w zależności od stężenia początkowego, Autorka z pieczołowitą dokładnością wyznaczyła podstawowe parametry w równaniach izoterm sorpcji Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza dla przeprowadzonych eksperymentów. Na zakończenie tego rozdziału Doktorantka omawia kinetykę procesu sorpcji poprzez wyznaczenie współczynników z równań pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu i modelu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Rozdział „Wyniki badań” kończy opis procesu usuwania barwników z rzeczywistych ścieków włókienniczych. W zakończeniu pracy przedstawiono 13 wniosków, po których występuje spis bibliografii, tabel i rysunków.

Na uwagę w części pracy dotyczącej wyników badań zasługuje fakt, iż Autorka nie dokonała bezpośredniego porównania swoich wyników badań z najistotniejszymi informacjami wynikającymi z prac innych badaczy. W recenzowanej rozprawie znajdują się komentarze do niektórych opublikowanych wyników – jednak w natłoku danych liczbowych, tabelarycznych mogą one być trudne do wychwycenia dla potencjalnego czytelnika. Recenzent sugeruje

sporządzenie tabeli, w której na ile to możliwe przedstawione zostaną parametry sorpcyjne innych sorbentów w odniesieniu do wyników badań Autorki.

Druga istotna uwaga dotyczy bibliografii. Śledząc wnikliwie spis cytowanej literatury w niniejszej pracy, można odnieść wrażenie, że światowe badania w tym zakresie zakończyły się w latach 2012-2014.

Te dwie drobne uwagi nie wpływają na ocenę merytoryczną recenzowanej pracy. Strukturę rozprawy doktorskiej oceniam jako poprawną. Z korzyścią dla odbioru rozprawy przez czytelnika byłoby uzupełnienie jej o spis stosowanych skrótów i oznaczeń.

Zawartość pracy jest zgodna z jej tytułem, a podział treści i kolejność rozdziałów są prawidłowe. Przedstawiony cel i tezy pracy są kompletne.

W treści pracy znajdują się nieliczne błędy terminologiczne, sformułowania żargonowe oraz drobne błędy językowe zaznaczone w wersji drukowanej pracy. Poniżej przedstawiam tylko kilka wybranych przykładów:

- str. 22 „produkowanych jest około 700 tys. ton” – poprawna forma: produkowanych jest 700 tys. Mg;
- str. 36 „wytwarzania osadów z problemami w ich unieszkodliwianiu” – poprawna forma: wytwarzania osadów trudnych do unieszkodliwienia;
- str. 48 „naturalne skały ilaste” – poprawna forma: skały ilaste, bo skała to naturalny zlepek minerałów;
- str. 70 „przez sito o rozmiarze 1 mm”, - poprawna forma: przez sito o średnicy oczka 1 mm;
- str. 150 W opisie tabeli nr 29 stopień usunięcia barwników powinien być wyrażony w procentach.

Często powtarzany błąd to określenie metody statycznej jako eksperymentu „*batch*”. Wyrażenie to pochodzi z języka angielskiego, w języku polskim powinno się używać sformułowania „metoda statyczna”.

Poza powyższymi drobnymi uchybieniami praca jest zredagowana bardzo starannie i napisana poprawną polszczyzną. Moje drobne uwagi, do strony redakcyjnej nie obniżają oceny rozprawy jako wartościowego opracowania naukowego. Pozytywnie oceniam również graficzny sposób prezentacji rysunków i tabel. Z pełnym przekonaniem mogę napisać, iż pracę pod względem edytorskim można uznać za wzorową.

Ocena merytoryczna rozprawy

W badaniach, które przeprowadzono na potrzeby recenzowanej rozprawy doktorskiej wykorzystano trzy rodzaje sorbentów bogatych w materię organiczną (torf, węgiel brunatny i kompost powstały z rozdrobnionych gałęzi, drewna, liści i traw) do usuwania 11 barwników syntetycznych.

W badaniach chemicznych do określenia koncentracji pierwiastków głównych wykorzystano metodę fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Natomiast do oznaczenia zawartości substancji organicznej badanych biolitów zastosowano metodę CHNS.

Wolne tlenki żelaza oznaczono metodą Mehra, zawartość amorficznych tlenków żelaza – metodą szczawianową, a tlenki żelaza skompensowane przez substancję organiczną metodą z polifosforanem sodu. Parametry tekstury oznaczono przy pomocy porozymetrii rtęciowej i sorpcji pary wodnej.

Skład kompleksu wymiennego oznaczono w wyciągu 1 M roztworu octanu amonu o pH 7,0. Punkt ładunku zerowego wyznaczono zgodnie z metodą podaną przez Clavete. Wartość pH zawiesiny wodnej określono metodą potencjometryczną.

Tak szerokie spektrum wykorzystanych metod badawczych świadczy o bardzo dobrej znajomości technik analitycznych stosowanych przez Doktorantkę.

Dane uzyskane w wyniku prac laboratoryjnych pozwoliły na sformułowanie najważniejszych wniosków. Zdolności sorpcyjne badanych sorbentów zależą od ich właściwości fizykochemicznych (m.in. powierzchni właściwej, pojemności wymiany kationów, rodzaju powierzchniowych grup funkcyjnych, pH_{Pzc}) jak i budowy barwników (charakteru kationowego/anionowego, ilości grup funkcyjnych). Biolity charakteryzowały się wyższą zdolnością wiązania barwników niż kompost, wyjątek stanowił barwnik RBk 5. Obecność protonodonorowych i protonoakceptorowych grup w barwnikach sugeruje, że głównym mechanizmem ich wiązania są wiązania wodorowe z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi badanych sorbentów oraz oddziaływania van der Walsa. W przypadku obecności amorficznych tlenków żelaza w strukturze badanych sorbentów mechanizmem wiązania barwników anionowych mogą być oddziaływania elektrostatyczne. Zmniejszenie dawki sorbentu zwłaszcza w zakresie niskich stężeń powoduje wzrost pojemności sorpcyjnej w stosunku do badanych barwników. Rodzaj

substancji pomocniczych ma znaczący wpływ na przebieg procesu sorpcji, zarówno w zakresie niskich, jak i wysokich stężeń. Sorpcje barwników w całym zakresie ich stężeń początkowych dobrze opisują izotermy Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza. Szybkość procesu sorpcji barwników przebiegała zgodnie z równaniem pseudo-drugiego rzędu. W procesie wiązania barwników istotną rolę odgrywa również dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa. Przeprowadzone badania nad usuwaniem barwników ze ścieku rzeczywistego wskazują na możliwość praktycznego wykorzystania badanych materiałów w procesach przemysłowych.

Uwagi dyskusyjne

Po lekturze rozprawy doktorskiej poniżej przedstawiam uwagi i komentarze, o rozwinięcie których Doktorantka zostanie poproszona na publicznej obronie.

1. W jaki sposób Doktorantka na podstawie analizy składu chemicznego (tabela nr 15) określiła skład mineralny użytych w badaniach sorbentów. Uważam, że warto byłoby uzupełnić tekst pracy o wyniki badań XRD.
2. W tabeli nr 17 przedstawiono podział porów na makro- mezo- i mikropory. Z czego wynika taki podział. Jak odnosi się to do podziału zaproponowanego przez IUPAC?
3. Przedstawione wyniki badań usuwania barwników z rzeczywistych ścieków włókienniczych wynoszą dla wszystkich badanych sorbentów 100% (tabela nr 29). Uważam, że należałoby zwiększyć objętość oczyszczanego roztworu lub zmniejszyć dawkę sorbentu, w celu całkowitego wysycenia kompleksu sorpcyjnego. Dlaczego wartości pH podane w tabeli nr 30 dotyczą jedynie torfu.

Ocena końcowa rozprawy

Lektura rozprawy robi bardzo dobre wrażenie, a wymienione drobne niedociągnięcia i błędy są mało znaczące. Na uwagę zasługuje dobrze przemyślany plan badań, dobór szeregu wzajemnie uzupełniających się metod badawczych. Zakładane cele pracy zostały w pełni osiągnięte. Praca nie budzi żadnych zastrzeżeń pod względem formalnym i merytorycznym. Wnosi wiele elementów nowości naukowych, zarówno w odniesieniu do części badawczej, jak i interpretacyjnej. Wykorzystane w pracy metody badawcze, analiza wyników oraz wnioski wskazują na ogromną dojrzałość naukową Doktorantki.

Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska mgr inż. Agnieszki Dzieniszewskiej pt.: **„Wykorzystanie wybranych substancji bogatych w materię organiczną do usuwania barwników z wód i ścieków metodami sorpcji”** spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003, nr 65, poz. 595, z późn. zm.). Stosownie do powyższego, wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Dzieniszewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z uwagi na wysoką zawartość merytoryczną recenzowanej pracy, duże znaczenie otrzymanych wyników i wysoki dorobek publikacyjny wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Agnieszki Dzieniszewskiej.

Lublin, 13 maja 2018r.

