

Kraków, 16.05.2018

Dr hab. inż. Magdalena Wdowin, prof. IGSMiE PAN
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN
ul. Wybickiego 7A
31-261 Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Agnieszki Dzieniszewskiej pt.:

***Wykorzystanie wybranych substancji bogatych w materię organiczną
do usuwania barwników z wód i ścieków metodami sorpcji***

napisanej pod kierunkiem naukowym
prof. dr hab. inż. Joanny Kyzioł-Komosińskiej

I. Podstawa formalna recenzji

Podstawą opracowania recenzji jest pismo Pani Dyrektor Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrze prof. dr hab. inż. Marianny Czaplickiej, z dnia 28 marca 2018 roku, w sprawie powierzenia mi obowiązku recenzenta przedmiotowej dysertacji, zgodnie z uchwałą Rady Naukowej Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska z dnia 26 marca 2018 roku.

II. Charakterystyka pracy oraz jej ocena jako rozprawy doktorskiej

1. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Agnieszki Dzieniszewskiej dotyczy problematyki z zakresu ochrony środowiska wodno-glebowego. Przedstawia ona badania w obszarze oczyszczania wód i ścieków z barwników syntetycznych wytwarzanych przez różne gałęzie przemysłowe m.in. przemysł farbiarski, włókienniczy, kosmetyczny, papierniczy i skórzanym wykorzystując w tym celu sorbenty organiczne. Wybrany przez Doktorantkę **problem badawczy** jest aktualny i bardzo ważny, ze względu na szkodliwy wpływ barwników na środowisko wodne i człowieka dla którego wysokie stężenia barwników w wodzie mogą mieć skutki kancerogenne i mutagenne. Istotą badań stanowi również fakt, że obecnie stosowane metody oczyszczania wód z tego typu zanieczyszczeń

bazują na węglu aktywnym, którego koszty niestety ciągle są bardzo wysokie (koszt 1 kg to nawet 2,5 tys. Euro). Dlatego też jako materiał sorpcyjny Doktorantka przeanalizowała 3 potencjalne sorbenty bogate w substancję organiczną tj. dwa biolity (torf, węgiel brunatny) i kompost. Analizy potencjalnego wykorzystania sorbentów przeprowadzone zostały w sposób bardzo rzetelny określając wiele czynników wpływających na procesy sorpcji, takich jak stężenie barwnika w badanym roztworze, ilości sorbentu, dodatków do sorbentu substancji pomocniczych usprawniających proces sorpcji. Według wiedzy Recenzentki tak kompleksowe podejście do problemu badawczego jaki analizowany był w Rozprawie Doktorskiej nie był dotychczas rozważany. Ponadto Rozprawa ma charakter nie tylko teoretyczno-badawczy ale i aplikacyjny co jest bardzo istotne w kierunkach badań środowiskowych.

2. Praca obejmuje 167 stron maszynopisu (łącznie z bibliografią), w tym 30 tabel oraz 41 rysunków. Układ rozprawy jest typowy dla tego typu prac naukowych. Praca została podzielona na sześć rozdziałów zasadniczych, w tym wstęp i bibliografia licząca 149 pozycji. W pracy zamieszczono również streszczenie w języku polskim i angielskim, spis treści, zestawienie tabel i rysunków. Wybór literatury – w przewadze obcojęzycznej – jest odpowiedni i w pełni uzasadniony. Świadczy on o bardzo dobrym rozeznaniu Doktorantki w stanie wiedzy w przedmiotowej dziedzinie na skalę kraju i świata.
3. Praca jest napisana bardzo starannie odpowiednim językiem naukowym, przez co opisywane w pracy zagadnienia nie budzą wątpliwości i problemów w zrozumieniu przedstawianej treści. Praktycznie brak w niej błędów literowych za wyjątkiem dosłownie kilku niedopatrzeń.
4. Przyjęty **tytuł rozprawy** został sformułowany poprawnie i klarownie, aczkolwiek w trakcie czytania pracy odczuwa się wyraźny niedosyt informacji i interpretacji w testach usuwania barwników na ściekach rzeczywistych.
5. Doktorantka jako główny **przedmiot badań** wskazała weryfikację **trzech tez badawczych**:
 - *Materiały organogeniczne, 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 w usuwaniu barwników z roztworów.*

- *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.*
6. **Cele badawcze pracy** zostały wyartykułowane wyraźnie i szczegółowo poprzez przyjęcie następujących założeń:
- *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. roztworów soli NaCl i Na₂CO₃ oraz kwasu CH₃COOH, na ilość wiązanych barwników,*
 - *oszacowanie parametrów sorpcji w równaniach izoterm Freundlicha, Langmuira i Dubinina-Raduszkiewicza metodami regresji liniowej i wyznaczenie izoterm najlepiej opisujących dane doświadczalne,*
 - *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.*

7. Treść rozprawy

Pracę poprzedza streszczenie w języku polski i angielskim, co jest niezwykle pomocne w przystępowaniu do recenzji lub po prostu czytania pracy. Czytelnik dzięki temu może sam stwierdzić, czy zawarte w manuskrypcie informacje będą dla niego przydatne.

Praca rozpoczyna się wprowadzeniem (2 str. maszynopisu) przedstawiających istotę omawianego problemu badawczego. Zawarto tu skrótowe informacje na temat problemu występowania barwników w wodach i ściekach, aktualnie stosowanych sorbentów, jak też stawianych im wymogów.

Kolejny, bardzo krótki rozdział (2 str. maszynopisu) formułujący przyjęte w pracy tezy badawcze.

W rozdziale trzecim (54 strony maszynopisu), teoretycznym, Doktorantka przedstawia aktualny stan wiedzy w zakresie stawianego w Rozprawie problemu. Dodatkowo Autorka dla większej czytelności dzieli ten rozdział na 5 podrozdziałów, które również są podzielone, co pozwala czytelnikowi łatwo odszukać wybrane zagadnienia. W rozdziałach tych Doktorantka charakteryzuje ścieki przemysłowe, barwniki stosowane w przemyśle, aktualnie istniejące metody oczyszczania ścieków z barwników. Kolejno skupia się na procesach adsorpcji w oczyszczaniu ścieków oraz dotychczas stosowanych i badanych sorbentach organogenicznych. Przedstawiona analiza literaturowa jest zrobiona bardzo wnikliwie i tworzy logiczną całość.

Rozdział czwarty (81 stron maszynopisu) stanowi część eksperymentalną podzieloną na 4 podrozdziały, które również zostały podzielone. W tej części Doktorantka charakteryzuje materiał badawczy oraz barwniki poddane analizie sorpcji, omawia metodologię badań oraz bardzo rzetelnie i szczegółowo przedstawia wnikliwą analizę procesów sorpcji barwników reaktywnych, bezpośrednich i kwasowych na wytypowanych do badań sorbentach w sztucznie sporządzonych roztworach wodnych. Przedstawia zależności wpływu ilości sorbentu do koncentracji barwnika w roztworze, jak też analizuje wpływ substancji pomocniczych na procesy sorpcji oraz pH roztworu. Ponadto, analizuje kinetykę zachodzących reakcji. Wyniki zestawia w formie czytelnych figur, a współczynniki otrzymane z izoterm sorpcji w formie tabelarycznej. Rozdział ten kończy się podrozdziałem, który przedstawia wyniki testów sorpcji na ścieku rzeczywistym.

Rozdział 5 zawiera liczne wnioski, jakie wyciągnąć można było z przeprowadzonych analiz. Potwierdzają one słuszność przyjętych w dysertacji tez badawczych.

8. **Ogólna ocena pracy jako rozprawy doktorskiej jest bardzo wysoka.** Zarówno zakres pracy, jak również opracowana metoda rozwiązania problemu badawczego, świadczą o bardzo dobrym warsztacie naukowym Doktorantki. Przedstawienie w pracy tak szerokiego materiału oraz wnikliwych analiz i zależności skomplikowanych procesów sorpcji wymagało od Doktorantki interdyscyplinarnej wiedzy chemicznej. Opracowana metoda oraz wyniki pracy są nowatorskie i stanowią oryginalny dorobek naukowy, potwierdzający umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowo-analitycznej.

III. Krytyczna analiza przedstawionej rozprawy doktorskiej

Praca napisana jest bardzo dobrze zarówno edytorsko, jak i merytorycznie. Jednak aby praca wzbudzała jeszcze większe zainteresowanie sugeruję kilka poprawek.

Merytoryczne uwagi polemiczne oraz kwestie wymagające wyjaśnienia przez Doktorantkę przedstawiam poniżej:

- Przedstawione w pracy tezy badawcze (teza 1 i 2) tj. „1) *Materiały organogeniczne, 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 w usuwaniu barwników z roztworów; 2) Wybrane materiały bogate w materię organiczną charakteryzują się wysoką zdolnością wiązania barwników występujących w ściekach rzeczywistych pochodzących z przemysłu włókienniczego.*” właściwie mówią o tym samym. Domyślić się można po przeczytaniu pracy że teza 1 dotyczy testów w skali laboratoryjnej, natomiast teza 2 badań na ścieków rzeczywistym. Jednak nie czytając pracy tezy te wydają się być tożsame dlatego proponuję zmodyfikować nieco treść tych dwóch tez lub ująć te wszystkie zagadnienia w jedno sformułowanie.
- Doktorantka w przeglądzie literaturowym nadaje tytuł podrozdziałowi „III.1 Ścieki – przemysłowe – powstawanie i skład chemiczny” w rozdziale tym jednak podaje ogólne informacje na temat ścieków w przemyśle natomiast skład chemiczny omawiany jest w rozdziale III.1.1. Może słuszniej byłoby nazwać rozdział ogólny np. „Rodzaje ścieków i ich klasyfikacja”???. Ponadto rozdział III.1.1. nazywa się „Charakterystyka ścieków przemysłowych”, gdzie omawiane są ścieki zawierające zanieczyszczenia barwnikami. Z tytułu wydawać by się mogło, że rozdział dotyczy ścieków powstających w każdej gałęzi przemysłowej, co jest błędem bo znaczne ilości ścieków przemysłowych generuje sektor energetyczny, którego problematyka Rozprawy nie dotyczy. Może warto byłoby zmienić tytuł rozdziału np.: „Charakterystyka wybranych ścieków przemysłowych”.
- W rozdziale III.3.2. „Chemiczne metody oczyszczania ścieków” Doktorantka powołuje się głównie na pozycje literaturowe Anielak (2000) oraz Łomotowski, Szpindor (1999) proponuję powołać się w tym miejscu również na inne pozycje literaturowe.
- Na stronie 45 Doktorantka kończy rozdział III.4.4. zdaniem „Odchylenia od liniowości (linia łamana) wskazują, że w procesie adsorpcji bierze udział kilka procesów...” sugeruję wymienić o jakie procesy chodzi.

- W rozprawie wspomniane jest również o konieczności szukania innych sorbentów niż węgle aktywne z uwagi na ich wysoki koszt. Nigdzie jednak nie ma wzmianki jakiego rzędu są koszty węgla aktywnego, co powinno być zamieszczone w pracy.
- Doktorantka w analizie literaturowej niejednokrotnie wspomina, że procesy sorpcji barwników na sorbentach organicznych charakteryzowane były poprzez izoterm Langmiura, Freundlicha i Redlicha-Petersona. Prosiłabym o komentarz dlaczego w części wynikowej badań nie analizowano izoterm Redlicha-Petersona tylko Dubinina-Raduszkiewicza.
- W procesach sorpcji barwników Autorka często podaje przynależność sorpcji do typów S, L lub H nie uzasadniając o czym świadczą odpowiednie typy.
- Wątpliwości budzi też fakt, iż badania sorpcji na ścieku rzeczywistym przeprowadzane były na innych barwnikach tj. Mordant Black 17, Mordant Black 11 oraz Acid Blue 62, niż badania szczegółowe procesów sorpcji na sztucznie sporządzonych roztworach. Prosiłabym o komentarz dlaczego. Również czytając ten rozdział odczuwa się lekki niedosyt informacji mających na celu scharakteryzowanie oraz skomentowanie otrzymanych wyników.
- Proponowałabym również na końcu rozdziału dotyczącego wniosków zamieścić zdanie podsumowujące odnoszące się do ogólnie ujętego wniosku, iż badane biolity i kompost mogłyby stanowić obiecujący sorbent w procesach oczyszczania ścieków z barwników, podkreślając utylitarne i nowatorskie znaczenie przeprowadzonych w pracy badań.

Pomimo, iż praca napisana jest bardzo starannie nie zabrakło też drobnych błędów edytorskich zamieszczonych poniżej:

- Str. 19 Doktorantka podaje historyczne teorie barwności Poraj-Koszyca, Izmailskiego itd. Nie podając w nawiasie roku ani nie zamieszcza odpowiednich pozycji w spisie literatury.
- Nazwy angielskie str. 31 Advance Oxidation Processes powinny być pisane kursywą.
- Str. 48 Autorka podaje w nawiasie skrót węgla aktywnego sproszkowanego PAC nie podając rozwinięcia nazwy *Powder Activated Carbon*, co powinno zostać poprawione.
- Str. 51 Autorka wspomina o składzie elementarnym torfu podając jego skład dopiero w drugim akapicie na stronie 52. Akapit ten powinien być zamieszczony na stron 51.
- Str. 60 tab. 10 nie zaznaczono czy w składzie pierwiastkowym podano % obj. czy wag.
- Str. 61 zdanie „Maksymalna pojemność sorpcyjna względem Basic Blue 9 wyniosła 31,4 mg/g przy $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$, co odpowiadało stopniowi usunięcia równemu 46%. Uzyskane wyniki wskazują, iż proces sorpcji przebiegał bardzo szybko, w ciągu pierwszych pięciu

minut nastąpiło usunięcie powyżej 90% całkowitej ilości barwnika, a warunki równowagowe osiągnięto po około 10 min.” Jest niejasne, ponieważ maksymalna pojemność sorpcyjna wyniosła 46%, a w kolejnym zdaniu Doktorantka pisze, że po 5 min usunięto 90% barwnika. Wskazane jest zweryfikowanie opisanych informacji.

- Doktorantka w części literaturowej, opisując sorpcję na różnych sorbentach, wartości pojemności sorpcyjnej podaje raz w jednostkach „mg/g” a raz „mmol/g”, co powinno zostać ujednolicone w tekście.
- Autorka w pracy niejednokrotnie podając udziały procentowe, czy to pierwiastków, czy związków mineralnych nie opisuje czy podany % jest to procent wagowy czy objętościowy co należałoby skorygować.
- Należy również pamiętać, iż wartości dla tych samych parametrów powinny być w pracy podawane z tą samą ilością cyfr po przecinku (przykładowo tabela 28).
- Str. 124 zdanie „Wartości parametru E oszacowanego z modelu Dubinina-Raduszkiewicza były wyższe niż dla dawki węgla równej 50 g/dm^3 i mieściły się w granicach 8,84–10,54 sugerując, że głównym mechanizmem jest wymiana jonowa.” Powinny być podane jednostki przy wartościach E tj. 8,84–10,54 kJ/mol.
- Str. 144 w zdaniu „*Badania wpływu rodzaju sorbentu (torfu, węgla brunatnego i kompostu) na kinetykę procesu sorpcji przeprowadzono dla barwników bezpośrednich (DY 142, DR 81, DB 74) przy dawce sorbentu wynoszącej 20 g/dm^3 i przy dwóch stężeniach początkowych równych 50 i 500 mg/dm^3 .*” nie do końca jasne jest sformułowanie „przy dwóch stężeniach początkowych równych 50 i 500 mg/dm^3 ” czy dotyczy ono sorbentu czy barwnika. Powinno być to lepiej sprecyzowane.
- W rozdziale IV. 4. 2 badany był stopień usunięcia barwników, jednak brak jest informacji w części metodycznej na jakiej aparaturze badano ten parametr.

Przedstawione wcześniej uwagi i kwestie dyskusyjne nie obniżają w żaden sposób wysokiej wartości naukowej recenzowanej rozprawy oraz nie umniejszają osiągnięć i wiedzy teoretycznej Doktorantki.

IV. Wniosek końcowy

Przedmiotowa rozprawa doktorska stanowi oryginalne i bardzo wnikliwe rozwiązanie ważnego problemu nie tylko naukowego ale i praktycznego w zakresie dziedziny: **nauk technicznych**, w dyscyplinie: **inżynieria środowiska**. Przedstawioną do recenzji pracę mgr Agnieszki Dzieniszewskiej uważam za dzieło bardzo wartościowe pod względem

merytorycznym i naukowym, a forma w jakiej przedstawione zostały wyniki badań świadczy o dojrzałości warsztatu naukowego Doktorantki. Jej duże doświadczenie potwierdzają liczne publikacje (w tym aż 7 z listy JCR) oraz uczestnictwo w projektach badawczych i pracach statutowych w tematyce sorpcji.

Stopień oryginalności problemu naukowego oceniam wysoko. Biorąc pod uwagę całość rozprawy stwierdzam, że ogólny poziom wiedzy teoretycznej Doktorantki w dyscyplinie naukowej ochrona i inżynieria środowiska jest imponujący na tym etapie kariery naukowej. Posiada ona również bardzo dużą umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych, w tym prac o charakterze interdyscyplinarnym w sposób wnikliwy i kompleksowy, co należy szczególnie podkreślić.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska pt. *„Wykorzystanie wybranych substancji bogatych w materię organiczną do usuwania barwników z wód i ścieków metodami sorpcji”* w pełni spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, zgodnie z ustawą z dn. 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami). **Wnioskuje do Rady Naukowej Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie jej do publicznej obrony.**

Magdalena Adamik