



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W
KRAKOWIE

Wydział Energetyki i Paliw

Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku

dr hab. Barbara Kubica, prof. AGH

Kraków, 22.12.2017

RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr** Agnieszki Adamczuk

pt.: „Zastosowanie sorbentów i jonitów selektywnych w procesie usuwania jonów Cr(VI), As(V),
Cu(II) oraz Zn(II)”

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Nieorganicznej na Wydziale Chemii w Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem naukowym Pani dr hab. Doroty Kołodyńskiej, prof. UMCS, specjalistki z zakresu chemii nieorganicznej i koordynacyjnej. Zainteresowania naukowe promotora związane są z chromatografią jonowymienną pierwiastków *d*- i *f*-elektronowych, z metodami rozdzielania związków nieorganicznych, mechanizmem usuwania jonów metali z wód i ścieków ze szczególnym uwzględnieniem biodegradowalnych czynników kompleksujących oraz modyfikowanych biowęgli oraz sorbentów hybrydowych.

Recenzowana praca dotyczy zarówno badań podstawowych jak i aplikacyjnych w szerokim zakresie. Podjęte w rozprawie zagadnienia zostały zainspirowane pracami Promotora, a związanymi z poszukiwaniem nowych, tanich, selektywnych sorbentów do wydzielenia metali ciężkich.

Doktorantka przeprowadziła bardzo obszerne badania związane z oceną właściwości sorpcyjnych materiałów odpadowych jakimi są popioły lotne, popioły lotne modyfikowane chitozanem i temperaturą. Z punktu widzenia ochrony środowiska praca ta ma dwa bardzo istotne aspekty:

- wykorzystuje materiał odpadowy jakim są popioły lotne powstający w procesach energetycznych

-wskazuje na jego dobre własności sorpcyjne, które mogą być zastosowane przy usuwaniu metali ciężkich i arsenu ze ścieków przemysłowych.

Celem pracy było przedstawienie mechanizmów otrzymywania tanich sorbentów na bazie surowców odpadowych, a dedykowanych do usuwania metali ciężkich i arsenu z wód i ścieków. Autorka przeprowadziła w swojej pracy badania własności fizycznych i chemicznych, ze szczególnym zwróceniem uwagi na możliwości sorpcyjne popiołów lotnych, popiołów lotnych aktywowanych temperaturą (począwszy od 373K co 200 K aż do 1173K), popiołów lotnych aktywowanych chitozanem i również temperaturą.

Pani mgr Agnieszka Adamczuk zadedykowała wykorzystanie wyżej wymienionych sorbentów do usuwania ze ścieków niektórych metali ciężkich (cynku, miedzi i chromu) oraz arsenu. Obecność tych pierwiastków jest nieustannie generowane wraz z zanieczyszczeniami przemysłowymi (spalanie węgla, wydobywanie surowców mineralnych, nawożenie gleb, przemysł hutniczy i metalurgiczny). Wśród wymienionych pierwiastków, arsen zwraca szczególną uwagę ze względu na swoje własności mutagenne i karcenogenne.

Z uwagi, na szkodliwość dla zdrowia badane przez Doktorantkę pierwiastki można podzielić się na dwie grupy:

- pierwszą z nich stanowią tzw. pierwiastki szkodliwe w nadmiarze, między innymi miedź (Cu), cynk (Zn), chrom (Cr),
- do drugiej grupy zalicza się pierwiastki szkodliwe w każdym stężeniu tj.: ołów (Pb), kadm (Cd), rtęć (Hg), arsen (As). Stąd podjęta przez Doktorantkę tematyka związana z usuwaniem tych pierwiastków z wód i ze ścieków przy pomocy modyfikowanych popiołów lotnych z uwagi na ich charakter odpadowy i bardzo niskie koszty ich pozyskiwania może stanowić cenny wkład do badań środowiskowych.

Struktura formalna rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji praca doktorska liczy 298 stron, zawiera 69 tabel, 222 rysunków. Jest napisana w języku polskim. Składa się na nią 14 rozdziałów (6 rozdziałów w części teoretycznej i 8 w części doświadczalnej) oraz spisu literatury liczącego 387 pozycji.

Lektura pracy przekonuje o bardzo dobrym przygotowaniu teoretycznym i dużej pracowitości oraz skrupulatności Doktorantki. Dowodzi również o Jej dużej dojrzałości eksperymentatorskiej opartej na rzetelnej wiedzy. W pracy poruszony jest szeroki wachlarz wątków połączonych ze sobą w logiczną całość, a wnioski końcowe nie budzą większych zastrzeżeń. W moim przekonaniu praca jest zbyt obszerna, ale zachowuje właściwe proporcje pomiędzy częścią teoretyczną, a doświadczalną.

Omówienie i ocena problematyki badawczej.

Rozprawę można podzielić na dwie zasadnicze części: część pierwszą, teoretyczną oraz drugą eksperymentalną wraz z dyskusją otrzymanych wyników.

Część teoretyczna

Część teoretyczna jest przedstawiona systematycznie. Składa się z sześciu rozdziałów licząc 64 strony. Zawiera 20 rysunków (w tym 9 zdjęć) oraz 19 tabel. Rozdział pierwszy poświęcony jest charakterystyce wybranych popiołów lotnych i źródła ich pochodzenia. W drugim Doktorantka dokonuje przeglądu literaturowego dotyczącego charakterystyki popiołów lotnych.

W tym rozdziale mgr Agnieszka Adamczuk dużo uwagi poświęca metodom fizykochemicznym pozwalającym na określenie:

- składu chemicznego (metoda ICP-MS oraz ICP-OES),
- struktury (analiza metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego-określenie ilościowe form krystalicznych i amorficznych oraz metodzie spektroskopii w podczerwieni dostarczającej informacji o grupach funkcyjnych występujących w analizowanych związkach),
- morfologii powierzchni badanych popiołów lotnych (metoda mikroskopowa SEM-WDX)
- średniej wielkości ziaren
- powierzchni właściwej popiołów lotnych
- oceny możliwości wymywania zanieczyszczeń z badanych materiałów

Trzeci rozdział omawia zastosowaniu popiołów lotnych zmodyfikowanych i niemodyfikowanych w różnych dziedzinach gospodarki. W głównej mierze popioły lotne odgrywają dużą rolę przy produkcji materiałów budowlanych, a także wykorzystywane są do tworzenia warstw w konstrukcjach nawierzchni drogowych podczas stabilizacji gruntów (tzw. aktywny popiół lotny). Popioły lotne znajdują zastosowanie zarówno w rolnictwie jak i leśnictwie jako nawozy sztuczne bogate zarówno w makroelementy (P, K, Ca, Mg i S) jak i w mikroelementy (Fe, Mn, Zn, Cu, Co, B, Mo).

Ten materiał odpadowy może mieć także zastosowanie jako materiał do wypełniania wyrobisk kopalnianych.

W rozdziale nr 4 i 5 Pani mgr Agnieszka Adamczuk przedstawia możliwości zastosowania popiołów lotnych modyfikowanych podwyższoną temperaturą, bromkiem cetylotrimetyloamoniowym, kwasem siarkowym czy polichlorkiem diallilodimetloamoniowym jako sorbentów używanych do usuwania jonów arsenu, kationów (niektórych metali ciężkich), usuwania anionów fosforanowych (V) fluorkowych czy oksoboranów z wód czy ścieków. Ta część pracy jest szczególnie interesująca ponieważ daje teoretyczne podstawy do badań prowadzonych w części doświadczalnej. Wskazuje jaki typ modyfikacji popiołów lotnych może mieć znaczący wpływ na mechanizm usuwania arsenu, chromu, cynku i miedzi ze środowiska wodnego i ze ścieków.

W ostatnim 6 rozdziale Autorka wskazuje na silne własności jonowo-sitowe chitozanu, związku należącego do grupy polisacharydów, biodegradowalnego, a co jest niezwykle istotne dla środowiska naturalnego. Chitozan ze zmieniającym się pH układu z którego prowadzona jest sorpcja, z punktu widzenia biosorbentu, może spełniać rolę kationowego lub anionowego wymiennicza jonowego. Z uwagi na możliwość różnych struktur morfologicznych chitozanu może też mieć silne właściwości sitowe.

W moim odczuciu część teoretyczna pracy doktorskiej oparta na 301 publikacjach stanowi bardzo ciekawą, wartościową i spójną całość, która moim zdaniem z nielicznymi poprawkami powinna zostać wydrukowana jako osobna monografia. Swoboda z jaką są omawiane i dyskutowane poszczególne zagadnienia wystawia dobre świadectwo dojrzałości naukowej Doktorantki.

Część doświadczalna pracy wraz z wnioskami

W części eksperymentalnej dysertacji, znajduje się osiem rozdziałów liczących 190 stron. Zawiera 202 rysunki (w tym 9 zdjęć) oraz 19 tabel.

W rozdziale siódmym Autorka przedstawia cel swoich badań naukowych którym jest otrzymanie dobrego, selektywnego, o dużej pojemności sorpcyjnej, taniego sorbentu opartego na bazie popiołów lotnych dedykowanego dla As(V), Cr(VI), Cu(II) i Zn(II). Zaproponowane sorbenty aktywowane są wysoką temperaturą i modyfikowane chitozanem. W celach porównawczych autorka prowadzi sorpcję wyżej wymienionych pierwiastków na dwóch formach morfologicznych chitozanu i dla porównania na komercyjnych sorbentach -Lewatit TP208 i TP214. Określenie parametrów sorpcji trzech metali ciężkich i półmetalów na wyżej wymienionych sorbentach prowadzone jest w aspekcie badań podstawowych i w zastosowaniu tych jonitów w oczyszczalniach ścieków komunalnych i przemysłowych. Z punktu widzenia ekonomicznego wykorzystanie taniego materiału odpadowego jakim są popioły lotne do usuwania ekotoksyn ma duże znaczenie zarówno poznawcze jak i przemysłowe.

W rozdziale 8 Autorka przedstawia bazę aparaturową z której korzystała przy realizacji części doświadczalnej pracy. Wyszczególnione są metody analityczne, które pozwoliły Autorce na zrealizowanie wyżej wymienione celu badawczego. W tej części pracy zbyt szczegółowo Pani mgr Agnieszka Adamczuk przedstawia aparaturę o różnej wadze naukowej i znaczeniu -np zestawienie skaningowego mikroskopu elektronowego, spektrometru do analizy ATR-FTIR, czy spektrometrem absorpcji atomowej lub spektrometrem mas z pH-metrem czy suszarką laboratoryjną. Może te wszystkie konieczne i używane do badań urządzenia należało pogrupować dla większej przejrzystości.

W moim przekonaniu rozdział 9 powinien zostać umieszczony w części teoretycznej pracy.

W rozdziale 10 Doktorantka przeprowadziła analizę elementarną modyfikowanych i nie modyfikowanych popiołów lotnych. Autorka do scharakteryzowania składu i struktury badanych sorbentów zastosowała szereg nowoczesnych metod instrumentalnych - analizę termogravimetryczną, dyfrakcję rentgenowską, skaningową mikroskopię elektronową oraz spektroskopię w podczerwieni FT-IR. Przeprowadziła wnikliwą analizę własności fizycznych i chemicznych badanych sorbentów. Oceeniła wpływ zmian wartości pH na proces sorpcji i desorpcji wybranych metali na popiołach lotnych modyfikowanych temperaturą i chitozanem.

Autorka na podstawie analizy XRD badanych, modyfikowanych temperaturą popiołów lotnych stwierdziła, że ich skład mineralny ($Al_6Si_2O_{13}$, SiO_2 i Fe_2O_3 oraz CaO) podczas aktywacji od temperatury 373 do 1173 K ulega zmianie bez tworzenia nowych faz. Modyfikacja popiołów lotnych chitozanem powoduje wzrost zawartości mullitu $Al_6Si_2O_{13}$, spadek zawartości kwarcu i hematytu, jak również eliminację tlenku wapnia. Wyniki analizy składu chemicznego popiołów lotnych wykazały, że podstawowymi składnikami są krzem (49,7 % SiO_2) oraz glin (27,5 % Al_2O_3), stanowiące sumarycznie 77,20 % suchej masy popiołów lotnych. Zaś analiza widm ATR-FTIR popiołów lotnych wykazała obecność grup krzemionkowych (pasma w zakresie $1032-1050\text{ cm}^{-1}$ i $731-794\text{ cm}^{-1}$ przypisywane drganiom charakterystycznym dla grup Si-O-Si). Dla popiołów lotnych modyfikowanych chitozanem obserwowana jest silna współzależność pomiędzy matrycą krzemionkową a polisacharydową.

Analiza termogravimetryczna wykazała bardzo trwałą strukturę popiołów lotnych poddawanych modyfikacji wysoką temperaturą (krzywa DTG nie wskazuje efektów związanych ze zmianą masy). Natomiast w przypadku popiołów lotnych modyfikowanych zarówno wysoką temperaturą jak i chitozanem, w temperaturze około 373K obserwowany jest niewielki spadek masy prawdopodobnie związany z utratą cząsteczek wody bądź ze zmianami struktury samego chitozanu.

W rozdziale 11 mgr Agnieszka Adamczuk omówiła mechanizm i warunki sorpcji z roztworów wodnych metodą statyczną i dynamiczną As(V), Cr (VI), Cu(II), oraz Zn(II) na chitozanie, na Lewaticie a przede wszystkim na popiołach lotnych modyfikowanych (wysoką temperatura jak i chitozanem) i nie modyfikowanych.

Przy usuwaniu z roztworów wodnych arsenu, chromu, miedzi czy cynku na wyżej wymienionych sorbentach brano pod uwagę budowę sorbentów a więc, wielkość ziaren, pojemność jonowymienną, powierzchnię właściwą czy wielkość porów, a także rodzaj i zasadowość grup funkcyjnych, masę sorbentu, czas kontaktu, pH oraz temperaturę w której był prowadzony proces. Autorka po przeprowadzeniu bardzo żmudnych badań związanych z określeniem między innymi warunków termodynamicznych sorpcji, wybranych czterech jonów stwierdza, że najlepszymi sorbentami dla:

-As (V) są Lewatit TP214 oraz popioły lotne FAI i FAI-373(modyfikowany temperaturą 373 K)

-Cr (VI) są Lewatit TP208 oraz popiół lotny modyfikowany chitozanem jak i temperaturą FAICS-373

-Cu(II) są Lewatit TP208 oraz popioły lotne FAI -773 i FAI-973(modyfikowany temperaturą 773 i 973K)

-Zn (II) są popioły lotne FAI -373 i FAI-1173(modyfikowany temperaturą 373 i 1173K)

Autorka wykazała, że proces sorpcji omawianych czterech pierwiastków na modyfikowanych popiołach lotnych ma charakter złożony, częściowo jest jonowymienny, sitowy i w niektórych przypadkach koordynacyjny.

Podsumowanie oraz wyciągnięte wnioski z przeprowadzonych badań są klarowne i wyczerpujące. Praca nie jest wolna od pewnych usterek. Z obowiązku recenzenta muszę jednak zwrócić uwagę na pewne istotne niedociągnięcia, a niektóre mało ważne w mojej ocenie pomijam i tak:

- str. 18 w Tabeli 2 i 3 brakuje konsekwencji w przedstawieniu danych literaturowych-powinno się przedstawić je z taką samą ilością miejsc po przecinku.

-str. 93 w opisie mineralizacji próbek podejrzewam, że stosowany był stężony kwas azotowy choć nie jest to napisane

-str.121- dla jasności byłoby lepiej rozdzielić Tabelę 29 na dwie części, gdzie w jednej części podawany byłby skład pierwiastkowy popiołów lotnych w mg/kg a w drugiej zawartość minerałów w % wagowych

-str 202-wg mnie byłoby lepiej przedstawić dla badanych układów wartości stałej Lagergena w postaci tabel

-str 249-262 dotyczy rysunków od 211-222 przedstawiające widma ATR-FTIR dla badanych sorbentów po procesie sorpcji arsenu, chromu, miedzi i cynku. Sugerowałabym zestawienie tych danych z widmami ATR-FTIR dla samych sorbentów, a zaprezentowanymi na rys.44-46. Wtedy można by było lepiej opisać zmiany jakie wywołuje sorpcja poszczególnych pierwiastków na stosowanych sorbentach.

Pomimo kilku krytycznych uwag pracę Pani mgr Agnieszki Adamczuk oceniam z uwagi na zawarte w niej rezultaty badań, jako źródło dobrych eksperymentalnych danych, które wraz z przedstawioną interpretacją będą miały wkład do rozwoju analityki chemicznej i znajdą pewnością zastosowanie aplikacyjne w pracach związanych z usuwaniem metali ciężkich i arsenu z wód i w oczyszczalniach ścieków. W posumowaniu uważam, że przedstawiona do oceny praca o charakterze

interdyscyplinarnym spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określonych w ustawie z dnia 14 marca 2005 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U.Nr 65,poz.595)

W związku z tym, zwracam się do Rady Naukowej Wydziału Chemii w Uniwersytecie Marii Curie – Skłodowskiej z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr Agnieszki Adamczuk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w przekonaniu wysokiej wartości merytorycznej rozprawy zawierającej istotne elementy nowości naukowej popartej czterema publikacjami (trzema z tzw. listy filadelfijskiej), siedmioma pełno tekstowymi, recenzowanymi komunikatami zamieszczonymi w materiałach konferencyjnych oraz i dwudziestoma wystąpieniami konferencyjnymi wnioskuję o jej wyróżnienie stosowna nagrodą.

Barbara Głubic



Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 20 66, , +48 12 617 21 55, fax +48 12 617 45 47
e-mail: wpebiuro@agh.edu.pl