

Prof. dr hab. Andrzej Olszanowski
Emerytowany profesor Politechniki Poznańskiej
Politechnika Poznańska,
Wydział Technologii Chemicznej,
Instytut Technologii i Inżynierii
Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

Poznań, 20.12.2017

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Agnieszki Adamczuk „Zastosowanie sorbentów i jonitów selektywnych w procesie usuwania jonów Cr(VI), As(V), Cu(II) oraz Zn(II)”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Agnieszki Adamczuk „Zastosowanie sorbentów i jonitów selektywnych w procesie usuwania jonów Cr(VI), As(V), Cu(II) oraz Zn(II)” dotyczy możliwości zastosowania popiołów lotnych, popiołów lotnych aktywowanych wysoką temperaturą, popiołów lotnych aktywowanych wysoką temperaturą i modyfikowanych chitozaniem, chitozanu oraz niektórych jonitów do usuwania z roztworów wodnych jonów chromu(VI), [Cr(VI)], arsenu(V), [As(V)], miedzi(II), [Cu(II)] oraz cynku(II), [Zn(II)], a także do oczyszczania ścieków galwanicznych z tych jonów. Zastosowanie popiołów lotnych miało na celu sprawdzenie czy można ten tani i szeroko dostępny sorbent, ewentualnie po modyfikacji, zastosować do usuwania tych jonów w oczyszczalniach ścieków lub innej infrastrukturze przemysłowej. W pracy Autorka próbuje rozwiązać trudny i ważny problem, aby wykorzystać popioły lotne do innych procesów niż dotychczas, a jony metali związać przy pomocy taniego i występującego w dużej skali sorbentu jakim są popioły lotne.

Jest to praca zrealizowana w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii UMCS pod kierunkiem dr hab. Doroty Kołodyńskiej, prof. UMCS. Należy wspomnieć, że jest Ona członkiem zespołu badawczego prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego, których publikacje dotyczą między innym badaniem procesu sorpcji kompleksów metali na sorbentach, biosorbentach i jonitach hybrydowych.

Autorka przedstawiła do recenzji obszerną pracę, liczącą prawie 300 stron, o tradycyjnej konstrukcji. Praca napisana jest starannie; szata graficzna jest bez zarzutu. Układ pracy jest poprawny i czytelny. Świadczy to o ogromnej pracy wykonanej przez mgr Agnieszkę

Adamczuk przy realizacji tej pracy. Szkoda, że część wyników nie została zamieszczona w Aneksie.

W części literaturowej Autorka opisała właściwości fizykochemiczne popiołów lotnych, kierunki ich zastosowań oraz metody modyfikacji popiołów lotnych. Ta część pracy to kompendium wiedzy o popiołach lotnych. W osobnym punkcie przedstawiła właściwości fizykochemiczne chitozanu, zastosowania i metody badań tych właściwości. Mimo wielu bardzo interesujących informacji pozwolę sobie na kilka uwag:

- Rys. 2 brak skali na osi y,
- Rys. 3 mało widoczne opisy niektórych operacji (wielkość rysunku),
- brak niektórych skrótów (np. str. 28 f₁, XRD str. 37, itd.),
- opisy drgań w podczerwieni (drgania walencyjne = drgania rozciągające, drgania deformacyjne = drgania zginające), str. 35, w dalszym tekście nie korzysta się ze sformułowań drgania walencyjne i deformacyjne,
- moje wątpliwości budzi sformułowanie „Dzięki temu można w łatwy sposób określić strukturę badanego związku” – chodzi o metodę ATR-FTIR, str. 35,
- co oznacza „niska granica oznaczalności”? – zaleta metody, str. 36,
- uważam za niepotrzebne opisy budowy niektórych aparatów, np. aparat do XFR, str. 37,
- sądzę, że lepiej o chitozanie (budowie, właściwościach i zastosowaniu) pisać razem a nie osobno p. str 65 i 70,
- „właściwości pucolanowe”- to w tekście powinno być wyjaśnione.

Cel pracy został przedstawiony w sposób jasny, ale wolałbym przed skrótami w ”Celu pracy”, napisać dokładnie co one oznaczają, mimo zamieszczenia tego w opisie skrótów. W „Celu pracy” Autorka podaje cały swój dorobek naukowy, ale brakuje informacji gdzie te pozycje znalazły swoje odbicie w referowaniu wyników pracy.

W części doświadczalnej Autorka opisała metodykę i analitykę badań charakteryzując stosowany popiół lotny oraz jego sposoby modyfikacji wraz ze stosowanymi metodami jego charakterystyki: analizę ziarnową, test wymywalności, pH, pomiary powierzchni właściwej wraz z rozmiarami porów, analizą składu fazowego i składu chemicznego wykorzystując analizę elementarną, analizę lepkości, analizę suchej masy i popiołu, analizę termiczną TGA/DTA, analizę mikroskopową SEM oraz widma IR wykonane techniką ATR-FTIR. Oprócz tego sprawdziła wielkość sorpcji jonów chromu(VI), arsenu(V), miedzi(II) oraz cynku(II). Poddała modyfikacji stosowane popioły lotne aktywując je w wysokiej tempera-

turze w przedziale 373-1173 K i dodatkowo dodając do tych popiołów chitozan w podwyższonej temperaturze. Także te modyfikowane popioły, po ich analizie, poddała badaniom na ich przydatność w procesie sorpcji wymienionych jonów z roztworów wodnych zarówno metodą statyczną jak i dynamiczną. Dodatkowo w celu porównania właściwości sorpcyjnych tych popiołów z jonitami (Lewatiten TP208 i Lewatiten TP214) przeprowadzono odpowiednie badania sorpcji tych samych jonów. Wybranie do porównania tych dwóch jonitów uważam za właściwy wybór, ale nie wspomniała Autorka, że stosunkowo łatwo jest wymywać zaadsorbowane jony z Lewatitu TP208, ale prawie niemożliwa jest desorpcja z Lewatitu TP214. Ostatnie opisane badania dotyczyły wykorzystania zmodyfikowanych popiołów lotnych do oczyszczania ścieków galwanicznych.

Pani Agnieszka Adamczuk wykonała ogromną ilość badań, które zostały zmieszczone i opisane w pracy. Podziwiam Jej pracowitość.

Uzyskała szereg interesujących wyników, a dla jonów cynku(II) jeden z przebadanych zmodyfikowanych popiołów lotnych (FAI-773) jest bardziej skuteczny niż przebadane jonity (Lewatit TP208 i Lewatit TP214). Biorąc pod uwagę aspekt ekonomiczny (wysoka cena wymienniczy jonowych) uzyskane wyniki wskazują, że sorbenty otrzymane na bazie popiołów lotnych charakteryzują się wysoką skutecznością jako sorbenty w procesie usuwania jonów chromu(VI), arsenu(V), miedzi(II) oraz cynku(II) z roztworów wodnych. Są to najbardziej wartościowe wyniki z praktycznego punktu widzenia.

Autorka przebadła skuteczność wszystkich zmodyfikowanych popiołów lotnych: określiła ich morfologię, nie stwierdziła tworzenia nowych faz krystalicznych pod wpływem temperatury, wyznaczyła pH przy którym sorpcja jest najbardziej wydajna. Model PSO najlepiej obrazuje proces sorpcji badanych jonów; uznała, że równanie Langmuira najlepiej opisuje procesy sorpcji i że jest lepiej dopasowane niż modele izoterm opisanych przez Freundlicha, Temkina i Dubina-Raduszkiewicza. Jest zdania, że ma miejsce adsorpcja fizyczna. A na podstawie wartości pojemności monowarstwy zaproponowała szeregi przydatności poszczególnych zmodyfikowanych popiołów lotnych oraz wymienniczy jonowych (Lewatitu TP208 i Lewatitu TP214) w procesie usuwania badanych jonów (chromu(VI), arsenu(V), miedzi(II) oraz cynku(II)) z roztworów wodnych.

Stwierdziła, że proces sorpcji jest skomplikowany i zależy od wielu parametrów (rodzaju jonu metalu), stosowanego sorbenta i jego budowy (kształtu ziaren pojemności jonowymiennej, powierzchni właściwej, rozmiarów porów i zasadowości grup funkcyjnych), warunków prowadzenia procesu (wielkości próbki, czasu kontaktu faz, pH i temperatury, stężenie początkowego jonów). Wszystkie te czynniki wpływają na efektywność procesu sorpcji i są

ściśle ze sobą powiązane. Nie można wymienić zatem jednego parametru, który ma największy wpływ na przebieg procesu. Dlatego takie obszerne badania uważam za właściwe. W tak ogromnej pracy Autorka nie ustrzegła się pewnych błędów, zbyt jednoznacznych sformułowań, a także niektórych zbędnych opisów używanej aparatury:

- moim zdaniem zbyt wiele wniosków Autorka przypisuje widmom w podczerwieni, interpretacja niektórych pasm budzi mój sprzeciw, np. drganie rozciągające wiązania -C=O grupy amidowej przy wartości 2872 cm^{-1} , str. 253 i inne,
- na rysunkach widm w podczerwieni powinno się w odpowiednich miejscach pokazać widmo tego samego sorbenta bez jonu danego jonu,
- czy porównanie właściwości jonitów i popiołów lotnych nie powinno zawierać także możliwości odzysku jonów?
- jak zdaniem Autorki użycie tych sorbentów z jonami metali należy przechowywać po ich adsorpcji?
- czy wszystkie analizy i badania wykonywane na różnych aparatach były wykonywane osobiście?
- brakuje ostatniego odnośnika literaturowego nr 388, a jest cytowany w tekście pracy.

Mimo tych uwag uważam całą pracę za bardzo ciekawą, postawienie tak trudnego zagadnienia do rozwiązania za bardzo ambitne i jeszcze raz potwierdzam, że podziwiam pracowitość Autorki.

Praca napisana jest bardzo poprawnie, nieliczne literówki i inne drobne błędy redakcyjne nie umniejszają wartości tego opracowania przy tak obszernej pracy.

Reasumując doceniam w pełni wartości poznawcze pracy i zaangażowanie Autorki w realizację pracy doktorskiej.

Rozprawa posiada wszystkie elementy wymagane od rozprawy doktorskiej w naukach eksperymentalnych: jasno sprecyzowany cel, dobrze i bardzo obszerną opracowaną część literaturową, obszerną i dobrze opisaną część doświadczalną oraz poprawne wnioski.

Dlatego też uważam, że przedstawiona praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A. Olszanowski
/Prof. dr hab. Andrzej Olszanowski/