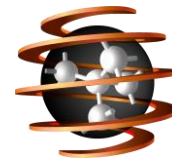




**Dr hab. inż. Jerzy Gęga, prof. nadzw. PCz**

**Politechnika Częstochowska**  
**Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów**  
**Katedra Chemii**

Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa  
tel. 34 325 07 15, fax 34 325 06 02  
e-mail: [gega@wip.pcz.pl](mailto:gega@wip.pcz.pl)



Częstochowa, 28.03.2018 r.

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr Weroniki Sofińskiej-Chmiel**  
**pt. „Badania nad selektywnym wydzieleniem jonów Co(II), Ni(II), Cu(II) i Fe(III)**  
**na jonitach chelatujących z donorowymi atomami azotu i/lub tlenu”**  
**opracowana na podstawie pisma P. Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu**  
**Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie nr 212/WCHD/18 z dnia 07.03.2018 r.**

Otrzymana przeze mnie do recenzji praca doktorska została zrealizowana pod kierunkiem dr hab. Doroty Kołodyńskiej, prof. UMCS w Zakładzie Chemii Nieorganicznej na Wydziale Chemii UMCS w Lublinie. Tematyka podjęta w rozprawie wpisuje się w profil naukowy Zakładu, obejmujący m.in. badania w zakresie separacji składników roztworów z wykorzystaniem procesów wymiany jonowej.

Postęp cywilizacyjny związany jest z ciągłym poszukiwaniem materiałów o lepszych właściwościach użytkowych, a co za tym idzie – z rozwojem inżynierii i technologii materiałowych. Intensywne wydobywanie rud wielu metali doprowadziło do sytuacji, w której w wymiernej perspektywie czasowej możliwe jest wyczerpanie się ich dostępnych zasobów. Z drugiej strony obserwuje się zanieczyszczenie środowiska naturalnego produktami działalności człowieka, w tym związkami metali, szczególnie tzw. metali ciężkich. Jednym z najważniejszych ich źródeł w środowisku są ścieki przemysłowe. Pomimo znanych i stosowanych z powodzeniem metod wydzielenia jonów metali, nadal poszukuje się układów, mogących znaleźć zastosowanie w nowych technologiach lub zastąpić działające dotychczas. Rozwój metod rozdzielania i wydzielenia składników roztworów wodnych powinien przyczynić się do opracowywania bardziej ekonomicznych i przyjaznych środowisku technologii produkcji różnorodnych materiałów. Recenzowana praca doktorska mgr Weroniki Sofińskiej-Chmiel wpisuje się w tę tendencję, stanowiąc przyczynek do poszukiwania nowych metod wydzielenia jonów metali ze ścieków z wykorzystaniem wymiany jonowej.

## 1. Tematyka rozprawy

Rozprawa doktorska mgr Weroniki Sofińskiej-Chmiel, zatytułowana „Badania nad selektywnym wydzielaniem jonów Co(II), Ni(II), Cu(II) i Fe(III) na jonitach chelatujących z donorowymi atomami azotu i/lub tlenu”, dotyczy zastosowania procesu wymiany jonowej w celu adsorpcji ww. jonów z roztworów modelowych oraz ścieków pogalwanicznych. Doktorantka w swojej pracy zastosowała cztery komercyjne jonity chelatujące – dwa posiadające grupy funkcyjne bis-(2-pirydylometylo)-aminowe (Dowex M 4195 oraz Lewatit MonoPlus TP 220) oraz dwa z grupami aminofosfonowymi (Purolite S 940 oraz Purolite S 950). Wszystkie zastosowane żywice, posiadają w swoich grupach funkcyjnych atomy azotu i tlenu, zgodnie z tematem rozprawy. Tytuł oraz cel i zakres pracy, przedstawione w rozdziale 4 na stronach 66-67, w dobrym stopniu odpowiadają zawartej w niej treści i zakresowi wykonanych badań.

## 2. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr Weroniki Sofińskiej-Chmiel liczy 283 ponumerowane strony i zawiera 153 tabele oraz 244 rysunki. Układ rozprawy jest typowy dla tego rodzaju prac: rozpoczyna się spisem stosowanych oznaczeń (skrótów) oraz wstępem, następnie umieszczona została część literaturowa (rozdziały 1 – 3), oraz część doświadczalna, obejmująca rozdziały od 4 do 11. W rozdziale 4 (Cel pracy) Doktorantka zamieściła również wykaz swojego dorobku naukowego. Końcowy fragment rozprawy zawiera wnioski (rozdział 12), a także zestawienie cytowanej literatury.

Lektura pracy przekonuje o dobrym teoretycznym przygotowaniu mgr W. Sofińskiej-Chmiel i opanowaniu przez nią warsztatu badawczego. Czytelność rozprawy jest bardzo dobra pomimo drobnych błędów redakcyjnych, których Autorce nie udało się uniknąć. Błędy te, omówione w dalszej części recenzji, nie umniejszają wartości merytorycznej rozprawy. Poszczególne rozdziały logicznie następują po sobie, a proporcje pomiędzy częścią teoretyczną i opisem badań własnych zostały właściwie wyważone.

Doktorantka rozpoczyna swoją rozprawę doktorską od Wstępu, którego treść wprowadza czytelnika w tematykę, poruszaną w dalszych fragmentach. W rozdziale pierwszym przedstawia ogólną charakterystykę metali ciężkich, ich oddziaływanie na takie elementy środowiska, jak gleba, wody czy powietrze, a także wpływ zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi na organizm ludzki. Rozdział drugi zawiera opis najważniejszych metod oczyszczania ścieków, ze szczególnym uwzględnieniem tych, pochodzących z galwanizerni. W kolejnym rozdziale Autorka przedstawia charakterystykę jonitów chelatujących oraz

przykłady ich zastosowania w procesach oczyszczania wód i ścieków, szczególną uwagę zwracając na żywice stosowane w części eksperymentalnej pracy.

Część doświadczalna rozprawy składa się z ośmiu rozdziałów i rozpoczyna od rozdziału czwartego przedstawiającego omówienie celu pracy i zawierającego wykaz dorobku naukowego Doktorantki, który obejmuje łącznie 5 publikacji w czasopismach indeksowanych w JCR, 17 pełnotekstowych prac w materiałach konferencyjnych oraz 29 innych wystąpień na konferencjach naukowych. W tej liczbie znajdują się publikacje bezpośrednio związane z tematyką rozprawy doktorskiej – 4 w czasopismach JCR, 11 w materiałach konferencyjnych i 18 innych wystąpień (komunikatów i posterów). **Dorobek ten można uznać za całkowicie wystarczający z punktu widzenia przepisów w zakresie postępowania w sprawie nadania stopnia naukowego doktora.**

W rozdziale piątym mgr W.Sofińska-Chmiel zaprezentowała metodykę badawczą procesu wymiany jonowej, używane odczynniki (niestety, nie podano stopnia ich czystości) oraz zastosowane metody analityczne i fizykochemiczne, służące do określenia właściwości badanych jonitów. Rozdziały od szóstego do dziewiątego poświęcone zostały uzyskanym wynikom badań właściwości fizykochemicznych wymienniczy jonowych, odpowiednio:

- badaniom mikroskopowym stosowanych jonitów przed oraz po procesie sorpcji jonów Cu(II), Co(II), Fe(III) i Ni(II) z roztworów modelowych oraz jonów Cu(II) i Zn(II) pochodzących ze ścieków galwanicznych, z zastosowaniem mikroskopii optycznej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej,
- badaniom wewnętrznej struktury i chropowatości przeciętych ziaren jonitów przy wykorzystaniu profilometrii optycznej,
- badaniom stosowanych jonitów przed oraz po procesie sorpcji jonów metali z wykorzystaniem spektroskopii FTIR, wykonanych techniką ATR oraz techniką fotoakustyczną,
- badaniom wymienniczy jonowych przed oraz po procesie sorpcji jonów metali z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów XPS (widma wykonane w szerokim zakresie energii oraz widma wysokorozdzielcze).

W rozdziale 10 Doktorantka przedstawiła badania przydatności wybranych jonitów chelatujących w procesie sorpcji jonów Cu(II), Co(II), Fe(III) oraz Ni(II) metodą statyczną z modelowych roztworów wodnych w obecności jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  oraz  $\text{Cl}^-$ , a także rezultaty badań sorpcji jonów metali ze ścieków pochodzących z galwanizerni. Do analizy kinetycznej badanych procesów Autorka wykorzystywała powszechnie stosowane w podobnych przypadkach równania (modele) pseudo- pierwszego i drugiego rzędu oraz dyfuzji wewnątrzziarnowej

Webera-Morrisa. Rozdział jedenasty poświęcony został badaniom możliwości zastosowania jonitów chelatujących Purolite S 940 i S 950 w procesie sorpcji jonów metali ze ścieków galwanicznych metodą dynamiczną. Zwrócono również uwagę na proces desorpcji jonów Cu(II) z wykorzystaniem różnych odczynników. Przyjęta procedura badawcza pozwoliła na wyliczenie szeregu parametrów (np. pojemność w punkcie przebiccia i w punkcie wyczerpania złoża, współczynnik symetrii złoża, masowe i objętościowe współczynniki podziału, pojemności jonowymienne).

Wnioski dotyczące przeprowadzonych badań zawarte zostały w rozdziale dwunastym. Kończącą część pracy stanowi wykaz cytowanej literatury, obejmujący 230 pozycji z ostatnich 20 lat. Cytowana literatura i jej dobór świadczą o tym, że mgr Weronika Sofińska-Chmiel dobrze orientuje się w obecnym stanie wiedzy w zakresie zastosowania wymiany jonowej w procesach wydzielania i separacji jonów metali z roztworów wodnych o różnorodnym składzie, a w szczególności ze ścieków przemysłowych.

W przedstawionej do oceny rozprawie, Autorka podjęła próbę zastosowania jonitów chelatujących Dowex M 4195, Lewatit MonoPlus TP 220, Purolite S 940 i Purolite S 950 w celu wydzielania jonów Cu(II), Co(II), Fe(III) i Ni(II) z roztworów modelowych oraz jonów Cu(II) i Zn(II) z rzeczywistych ścieków galwanicznych. Należy w tym miejscu podkreślić interesujący dobór technik badawczych, co pozwoliło mgr W. Sofińskiej-Chmiel na uzyskanie oryginalnego i cennego zestawu danych na temat procesów i reakcji chemicznych zachodzących podczas wymiany jonowej.

Przeprowadzone badania mikroskopowe i spektroskopowe wykazały różną od pozostałych (dwuwarstwową) budowę ziaren żywicy Dowex M 4195, co Doktorantka słusznie przypisuje odmiennej metodzie produkcji wymiennicza. Z kolei badania te potwierdziły jednorodną strukturę jonitów Lewatit MonoPlus TP 220, Purolite S 940 oraz Purolite S 950, zarówno pod względem zawartości pierwiastków, jak i budowy wewnętrznej. Badania mikroskopowe jonitów po procesie sorpcji badanych jonów metali wykazały różny przebieg procesu na stosowanych żywicach. Dla jonitów Dowex M 4195 oraz Lewatit MonoPlus TP 220 proces sorpcji jonów Cu(II), Ni(II), i Zn(II) zachodził głównie na ich powierzchni. Badania mikroskopowe jonitów Purolite S 940 oraz Purolite S 950 potwierdziły również inny przebieg procesu wymiany jonów Cu(II), Co(II), Ni(II) i Zn(II), odbywającej się głównie na powierzchni, w porównaniu z jonami Fe(III), które ulegały sorpcji w całej objętości ziarna jonitu.

Przeprowadzone badania mikroskopowe, spektroskopowe FTIR-ATR oraz FTIR-PAS oraz badania XPS stosowanych jonitów wykazały, że techniki te mogą z powodzeniem być

stosowane do badania tego rodzaju materiałów, dostarczając cennych informacji na temat ich struktury i mechanizmu wymiany jonowej. Wyniki tych pomiarów są cennym wkładem Autorki w poszerzenie wiedzy nt. wymiany jonowej.

Przeprowadzone badania sorpcji jonów Cu(II), Co(II), Fe(III) oraz Ni(II) metodą statyczną wykazały, że najwyższą skutecznością w usuwaniu jonów metali ciężkich z roztworów modelowych charakteryzował się w większości przypadków Purolite S 950. Ponadto Doktorantka stwierdziła, że najkorzystniejszym jonitem w procesie usuwania jonów Cu(II) ze ścieków galwanicznych okazał się Dowex M 4195, natomiast w procesie usuwania jonów Zn(II) – Lewatit MonoPlus TP 220.

W konkluzji swojej rozprawy, na podstawie uzyskanych wyników badań, mgr Weronika Sofińska-Chmiel stwierdza, że opisane w rozprawie jonity chelatujące z atomami azotu i tlenu mogą być z powodzeniem wykorzystane do wydzielania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych m.in. w technologii oczyszczania ścieków galwanicznych. Stwierdzenie to, w świetle przedstawionych w rozprawie wyników badań jest w pełni uzasadnione.

### **3. Szczegółowe uwagi polemiczne i krytyczne**

Mimo wysokiej oceny merytorycznej zarówno części teoretycznej, jak i badawczej pracy, znaleźć można w niej pewną ilość błędów i nieścisłości, z których najważniejsze zostały wymienione poniżej:

1. W rozdziale 4 „Cel pracy” (s.67) Autorka stwierdza: „Wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy zostały opublikowane oraz zaprezentowane na konferencjach krajowych i międzynarodowych w postaci: (...)”, po czym następuje wykaz prac współautorstwa W.Sofińskiej-Chmiel. Tymczasem w części badawczej rozprawy brak odnośników literaturowych, wskazujących, które z zamieszczonych w niej wyników badań, zostały już opublikowane.
2. W rozdziale 10 Doktorantka zamieściła m.in. interesujące rezultaty badań wpływu obecności jonów chlorkowych na efektywność sorpcji badanych jonów metali. Brakuje jednak próby wyjaśnienia przyczyn zaobserwowanego zwiększenia tej efektywności.
3. Podczas lektury rozprawy odczuwa się brak dyskusji błędów.
4. W wielu miejscach pracy, w sytuacjach, kiedy mowa jest o jonach metalu w roztworze wodnym, Doktorantka używa zamiennie nazw metal – jony metalu(xx) – metal(xx) (np. miedź – jony miedzi(II) – miedź(II)). W takich przypadkach stosowanie nazwy metalu bez podawania stopnia utlenienia jest pewnym nadużyciem i przykładem żargonu chemicznego, którego powinno się unikać.

5. W tabeli 2 dwukrotnie wymienione zostały cyjanki z podanymi różnymi wartościami najwyższego dopuszczalnego stężenia.
6. W kilku miejscach pracy Autorka zastosowała niefortunne sformułowania. Jako przykład można przytoczyć:
  - (s. 25) (...) Silniejsze działanie rakotwórcze wykazują cząsteczki chromu(VI), które są trudniej rozpuszczalne (...)
  - (s. 50) (...) Szerokie zastowanie przemysłowe znalazł również jonit Purolite S 940 w procesach usuwania jonów metali o niskiej masie atomowej. Głównie stosowany jest do usuwania jonów Co(II) z solanki. (...)
  - (s. 52) (...) **Rys.8. Proces kompleksowania** jonów metali przez jonit Dowex M 4195 (...)
  - (s. 63) (...) otrzymuje się czystą wodę o pH bliskim 7 (...)
7. W tekście pracy występuje również szereg błędów edytorskich, nie wpływających na jakość merytoryczną rozprawy. Błędy te zostały przedyskutowane z Autorką rozprawy. Oczekuję, że Doktorantka podczas publicznej obrony ustosunkuje się do uwag zawartych powyżej w punktach 1, 2 i 3.

#### 4. Osiągnięcia zawarte w rozprawie doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr Weroniki Sofińskiej-Chmiel, zatytułowana „Badania nad selektywnym wydzielaniem jonów Co(II), Ni(II), Cu(II) i Fe(III) na jonitach chelatujących z donorowymi atomami azotu i/lub tlenu”, dotyczy zastosowania wymiany jonowej w procesie wydzielenia jonów wybranych metali ciężkich z kwaśnych roztworów siarczanowych i chlorkowych oraz ścieków galwanicznych. W wyniku przeprowadzonych badań Doktorantka zrealizowała założony cel, tj. zbadała właściwości fizykochemiczne i strukturę wybranych jonitów komercyjnych, zbadała kinetykę i mechanizm wymiany jonów oraz określiła warunki wydzielenia badanych jonów metali z roztworów modelowych i rzeczywistych ścieków galwanicznych. Zastosowane metody są dobrze dobrane i adekwatne do założonych celów rozprawy. Praca ta wnosi istotny wkład:

- w zakresie poznawczym – w poszerzenie wiedzy nt. zjawisk zachodzących podczas wymiany jonów wybranych metali z udziałem jonitów zawierających grupy funkcyjne bis-(2-pirydylometylo)-aminowe oraz aminofosfonowe (szczególnie cenne jest zastosowanie metod mikroskopowych i spektroskopowych w badaniach wnętrza ziaren wymienniczy jonowych),
- w zakresie użytkowym – może znaleźć zastosowanie w opracowaniu technologii wydzielenia jonów metali ciężkich z ścieków galwanicznych.

## 5. Wniosek końcowy

**Rozprawa doktorska mgr Weroniki Sofińskiej-Chmiel pt. „Badania nad selektywnym wydzielaniem jonów Co(II), Ni(II), Cu(II) i Fe(III) na jonitach chelatujących z donorowymi atomami azotu i/lub tlenu” jest oryginalnym opracowaniem wyników przeprowadzonych przez nią badań procesu wymiany jonów wymienionych w temacie i stanowi rozwiązanie postawionego problemu naukowego.** Rozprawa wskazuje na wysoki poziom wiedzy teoretycznej Autorki z zakresu chemii i wymiany jonowej oraz na umiejętność prowadzenia przez nią pracy naukowej. **Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska pokazuje dobre opanowanie przez mgr W.Sofińską-Chmiel warsztatu badawczego oraz umiejętności prezentowania uzyskanych wyników.** Praca napisana jest dobrze pod względem językowym i edytorskim, poza drobnymi uchybieniami, wskazanymi w p. 3 niniejszej recenzji, nie umniejszającymi jednak wartości naukowej rozprawy.

**Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Weroniki Sofińskiej-Chmiel w pełni spełnia wymogi stawiane tego typu pracom, zawarte w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dn. 13.03.2003 r. (Dz.U. nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami).**

**Biorąc powyższe pod uwagę, stawiam wniosek do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr Weroniki Sofińskiej-Chmiel do dalszych etapów przewodu doktorskiego.** Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny i edytorski rozprawy, jakość uzyskanych wyników oraz aktywność publikacyjną Doktorantki, proponuję przyznanie wyróżnienia rozprawie doktorskiej Jej autorstwa pt. „Badania nad selektywnym wydzielaniem jonów Co(II), Ni(II), Cu(II) i Fe(III) na jonitach chelatujących z donorowymi atomami azotu i/lub tlenu”.

