



Wydział Chemiczny, 50-370 Wrocław Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
tel.(071) 320-22-92, fax (071) 322-35-03
Katedra Inżynierii Bioprocessowej, Mikro i Nanoinżynierii (K-21)
ul. C. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław

Dr hab. inż. Krystyna Hoffmann, prof. uczelni
ul. C. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław, tel. (071) 320-20-65
e-mail: krystyna.hoffmann@pwr.edu.pl

Wrocław, 23 listopada 2021 roku

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Irminy Pańczuk-Figury

pt. „Zastosowanie żywic jonowymiennych w procesie usuwania kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II) oraz Cd(II) z kwasem N,N-bis(karboksymetylo)glutaminowym”

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej w Katedrze Chemii Nieorganicznej Instytutu Nauk Chemicznych Wydziału Chemicznego UMCS w Lublinie

Podstawą opracowania recenzji jest Uchwała Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie z dnia 05.10.2021 r.

Opis rozprawy doktorskiej - aktualność tematu, cel i teza rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Irminy Pańczuk-Figury ma charakter pracy naukowo-badawczej i dotyczy aktualnych i bardzo ważnych z punktu ochrony środowiska problemów związanych z zanieczyszczeniami metalami ciężkimi różnorodnych środowisk wodnych, obecnymi również w ściekach. Ze względów prawno-formalnych powiązana jest, głównie, z trzema aktami prawnymi

1. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. (Dz.U. Nr 27 poz. 169 2009) z 4 października 2000 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do gleby, oraz substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a także w sprawie standardów jakości gleb, oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. 165, poz. 1359)
2. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 4 września 2000 r. w sprawie warunków jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez organy Inspekcji Sanitarnej (Dz.U. Nr 82 poz. 937, z 4 października 2000 r.)
3. Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. Prawo Wodne, Dz.U. 2017 poz.1566

Europejskie i polskie programy z tego zakresu wytyczają konkretne, coraz bardziej rygorystyczne i rozłożone na poszczególne lata, wymagania odnośnie zawartości metali ciężkich w wodach, ściekach, glebie, stosowanych nawozach, produktach chemii

gospodarczej itp. Zawarte w dokumentach prawnych ograniczenia wynikają z zastosowania zasad Zrównoważonego Rozwoju, którego sygnatariuszem jest także Polska. Mając na uwadze podstawowe założenia równowagi pomiędzy *Ekologią – Ekonomią – Przyzwoleniem Społecznym* można stwierdzić, że rozprawa doktorska Pani Irminy Pańczuk-Figury ma, oprócz naukowego, również aspekt użyteczny i wpisuje się w rozwój nowych, przyjaznych środowisku technologii oczyszczania wód oraz preparatów przemysłowych.

Celem recenzowanej rozprawy doktorskiej Pani mgr Irminy Pańczuk-Figury było wykonanie badań mających wykazać przydatność żywic glutaminowych – Amberlit IRA 743, Lewatit MK 51 i Purolite S 110 w procesach usuwania kompleksów metali Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA (kwas N,N-bis(karboksymetylo)glutaminowy).

Aby zrealizować założony cel wyznaczone zostały szczegółowe zadania :

1. Dokonanie opisu sorpcji i oddziaływań w układzie badany jon metalu - czynnik kompleksujący - wymiennicz jonowy. Założone parametry procesowe to pH, masa jonitu, założony czas kontaktu faz, stężenie kompleksów $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ - $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$, stopień skompleksowania dla stosunku molowego jonu metalu do liganda $\text{M(II):L}=1$ i $\text{M(II):L}=2$, temperatury
2. Wyznaczenie parametrów kinetycznych i adsorpcyjnych oraz termodynamicznych
3. Określenie kolejności (konkurencji) w usuwaniu jonów podczas procesu ich sorpcji w układzie Cu(II)-Cd(II) – GLDA=1:1 i Zn(II)-Pb(II) – GLDA=1:1 o stężeniu $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ w obecności jonów przeszkadzających NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} o stężeniu 200-500 mg/dm³,
4. Wytępowanie skutecznego czynnika desorbującego.

Opis rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska, łącznie ze spisem treści, wykazem wybranych skrótów, rysunków, tabel, cytowanego piśmiennictwa liczy 208 stron, 63 tabele, 173 rysunki. Opiniowana praca została zredagowana w sposób tradycyjny. Składa się z części literaturowej – 78 stron i części doświadczalnej – 130 stron.

Część literaturowa łącznie z wprowadzeniem liczy 78 stron w tym 19 tabel i 62 rysunki. Podzielona została na 4 części : wprowadzenie, charakterystyka ścieków przemysłowych, wymiennicze jonowe jako nowoczesne sorbenty oraz charakterystyka czynników kompleksujących. Przegląd literaturowy, na którym Doktorantka oparła swoje opracowanie, liczy 246 pozycji. Są to publikacje, patenty, monografie, książki, strony internetowe, ustawy, normy.

W nienumerowanym rozdziale „Wprowadzenie” doktorantka zaprezentowała w sposób skrótowy układ swojej rozprawy doktorskiej. Jako sposób oceny stopnia oczyszczania ścieków wybrała metody jonowymienne oraz zastosowanie w tym celu jonitów glutaminowych – Amberlitu IRA 743, Lewatitu MK 51 i Purolitu S 110. Zaprezentowała charakterystykę i właściwości kompleksujące dla chelatorów tradycyjnych tzw. starej generacji oraz aktualnie opracowywanych i wprowadzanych do stosowania tzw. nowej generacji. Na podstawie informacji z zacytowanych danych literaturowych przedstawiła wpływ rodzaju zastosowanych czynników kompleksujących na powstanie kompleksów z metalami ciężkimi.

Rozdział 1 części literaturowej „Charakterystyka ścieków przemysłowych dotyczy podziału ścieków oraz metod oczyszczania w odniesieniu do obowiązujących przepisów prawnych, a także rodzaju zanieczyszczeń oraz miejsca pochodzenia ścieków. Główny nacisk został położony na ścieki przemysłowe z dużych krajowych zakładów chemicznych.

Rozdział 2 „Wymieniacze jonowe jako nowoczesne sorbenty” to zestawienie informacji o zastosowaniu wymienniczy jonowych do oczyszczania ścieków, metodach syntez wymienniczy jonowych i ich modernizacji, charakterystyki i podziału żywic jonowymiennych. W rozdziale tym, jako osobny podrozdział, przedstawiono zastosowanie jonitów z grupami N-metylo-D-glukaminowymi do usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków. Autorka przedstawiła tutaj struktury jonitów mechanizmy kompleksowania, sorpcji oraz wyniki badań nad usuwaniem wybranych jonów na jonitach z grupami NMDG.

Rozdział 3 „Charakterystyka czynników kompleksujących” zawiera obszernie informacje o właściwościach, strukturze, otrzymywaniu, sposobach kompleksowania tradycyjnych czynników kompleksujących oraz tzw. nowej generacji. Doktorantka przedstawiła dostępne w doniesieniach literaturowych wyniki badań takich substancji kompleksujących tradycyjnych jak: EDTA, NTA, IMDA, HEEDTA, DCTA, DTPA oraz nowych, aktualnie badanych: IDS, DS., EDDS, EDDHA, GLDA, MGDA, HBED. Stosowane czynniki kompleksujące, aby mogły być stosowane w oczyszczaniu ścieków, oprócz podstawowych właściwości fizykochemicznych, muszą być nietoksyczne oraz charakteryzować się krótkim okresem biodegradacji w środowisku. Specjalne wymagania dotyczą wykorzystania utworzonych kompleksów z mikroelementami przy zastosowaniu w celach nawozowych. Według obowiązujących ustaw powinny one charakteryzować się dużą przyswajalnością, łatwą biodegradacją skorelowaną z czasem poboru danego mikroelementu przez rośliny oraz formą skompleksowaną mikroelementem co najmniej 80%. Do oceny stopnia biodegradacji można stosować różne metody o różnych mechanizmach i przeznaczeniu np. testy z osadem czynnym, wybranymi w tym celu szczepami mikroorganizmów itp. Na dzisiaj nie ma uniwersalnych, obowiązkowych metod według których należy dokonywać badań biodegradacji. Uzależnione to jest bowiem od wielu czynników takich jak występujące środowisko, rodzaj biodegradowalnego kompleksu, jego budowa, struktura przestrzenna, rozpuszczalność, pH itp. W rozdziale 3.5 przedstawiono ogólnie metody oznaczania stężenia czynników kompleksujących.

Część doświadczalna pracy składa się z 6 rozdziałów obejmujących cel pracy, metodykę i analitykę badań, badanie sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA na jonitach metodą statyczną, badanie sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA na jonitach metodą dynamiczną, mechanizm sorpcja-desorpcja kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA na jonitach Amberlit IRA 743, Lewatit MK 51 i Purolite S 110, wnioski.

Założony cel rozprawy doktorskiej Doktorantka zrealizowała stosując, oprócz tradycyjnych, nowoczesne metody pomiarowe takie jak: analizę elementarną, analizę ziarnową i pomiar wielkości ziarna, analizę mikroskopową, pomiar powierzchni właściwe i wymiaru porów, analizę spektroskopową ATR-FTIR, analizę TG-DSC, analizę XPS, analizę absorpcji atomowej, analizę chromatograficzną HPL.

W rozdziale 5. „Metodyka i analityka badań” Autorka przedstawiła informacje o pochodzeniu odczynników użytych w badaniach oraz o podstawowych właściwościach GLDA, jonitach Amberlit IRA 743, Lewatit MK 51 i Purolite S 110. W podrozdziale 5.3 przedstawiła aparaturę i sprzęt pomocniczy wykorzystywany w badaniach. Do ważniejszych należy : zestaw HPL 10 (Hydrolab, Polska), spektrometr absorpcji atomowej ASS FS-240 (Varian, Australia), analizator elementarny CHN 2400 (Perkin-Elmer, USA), analizator cząstek stałych AWK3D (Kamika, Polska), skaningowy mikroskop elektronowy z systemem analizy składu chemicznego EDS FEG Quanta 250 (FEI, USA), skaningowy mikroskop elektronowy VEGA II SBU (Tescan, USA), sorptomat ASAP 2420 (Micromeritics Inc., USA), analizator FTIR Cary 630 (Agilent Technologies, USA), dyrywatograf SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments,

USA), rentgenowski spektrometr fotoelektronów XPS (Prevac Ltd., Polska), zestaw do miareczkowania potencjometrycznego, 907 Titrando (Metrohm, Szwajcaria).

W podrozdziale 5.4 Autorka opisała dokładnie sposób wykonania doświadczeń, dla zastosowanej metodyki badawczej i analitycznej, podczas opracowania charakterystyki jonitów Amberlit IRA 743, Lewatit MK 51 i Purolite S 110. Do oceny wykorzystano analizę elementarną, analizę zawartości wody i suchej masy, analizę ziarnową, pomiar wielkości jonitu, analizę mikroskopową morfologii powierzchni, pomiar powierzchni właściwej oraz rozmiarów porów, pomiar pojemności całkowitej jonitów, analizę spektroskopową ATR-FTIR, punkt ładunku zerowego, analizę termiczną (TG-DSC) oraz rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS).

W podrozdziale 5.5 „Metodyka badań sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA na jonitach Amberlit IRA 743, Lewatit MK 51 i Purolite S 110 Doktorantka, podobnie jak w poprzednim podrozdziale opisała szczegółowo sposób obliczeń i wykonywania zaproponowanych doświadczeń z zastosowaniem metody statycznej (batch) i dynamicznej (kolumnowej). Do oceny sorpcji wykorzystano badania zawartości kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Rozdział 6 „Badania procesu sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA na jonitach metodą statyczną” wykonano dla ocenianych jonitów Amberlit IRA 743, Lewatit MK 51 i Purolite S 110. W rozdziale tym przedstawiono wyniki badań właściwości fizykochemicznych jonitów.

Kierując się metodyką badawczą i analityczną, cytowaną w doniesieniach literaturowych, wykonano badania zawartości C, H, N uzupełnione o zawartość bilansową tlenu, metodą analizy elementarnej. Dla uzyskanych wyników analitycznych obliczono stosunki molowe C:H:N:O. Otrzymane wartości różniły się znacznie od teoretycznych podanych przez producentów. Powodem mogą być różnice w stopniach usieciowienia i rodzaju grup funkcyjnych.

W badanych próbkach jonitów Doktorantka wykonała oznaczenie zawartości wody i suchej masy metodą suszarkowo-wagową. Najniższą zawartość wody wykazuje Lewatit MK 51, wynosi ona 24.5 % mas. Wyniki zostały przedstawione w formie tabeli i wykresu zależności zawartość wody [% mas.]: pojemność sorpcyjna q [mval/cm³]: stopień usieciowania [jako % - zawartość czynnika sieciującego] Czynnikiem sieciującym dla badanych jonitów jest diwinylobenzen (DVB). Najwyższą zawartością wody charakteryzował się Purolite S 110, co odpowiada wzrostowi wymiarów ziaren i jest charakterystyczne dla procesów pęcznienia.

W celu oceny kształtu i wielkości ziaren badanych jonitów wykonano analizę ziarnową stosując w tym celu automatyczny pomiar 3D. Do pomiarów wykorzystano analizator optyczno-elektroniczny AWK3D firmy Kamika. Analizując otrzymane wyniki stwierdzono, że u wszystkich badanych jonitów przeważają ziarna o kształcie dysku. Rozmiar ziaren jonitów, zgodny z klasyfikacją Zingga, zawierał się w przedziale 400-700 μ dla jonitów Amberlit IRA 743 i Purolite S 110, natomiast większość ziaren wymieniaacza jonowego Lewatit MK 51 miała wymiar 500 μ m.

W celu ocenienia właściwości sorpcyjnych jonitów Doktorantka wykonała pomiary powierzchni właściwej Amberlitu IRA 743, Lewatitu MK 51 i Purolitu S 110 metodą adsorpcji-desorpcji par azotu w temp. – 194,85 °C wykorzystując aparat ASP 2420 firmy Micromeritics (USA). Powierzchnię właściwą S_{BET} [m²/g], objętość całkowitą porów V_p [cm³/g], objętość mikroporów V_{micro} [cm³/g] obliczono z równania Brunauera-Emmetta-Tellera dla części adsorpcyjnej izoterm. S_{BET} wynosiła od 10,3 do 14,5 [m²/g]. Korzystając z wyników i wykresów oraz zgodnie z klasyfikacją IUPAC Autorka określiła badane jonity jako makroporowate o niskiej powierzchni właściwej utrudniającej dyfuzję do wewnątrz ziarna.

Pomiar pojemności sorpcyjnej wykonano tradycyjną, stosowaną w tym celu metodą miareczkową, miareczkując kolejno roztworem NaOH i jego nadmiar roztworem HCl. Pojemność jonowymienna (IEC) obliczono mval/cm³. Dla badanych próbek Amberlitu IRA 743, Lewatitu MK 51 i Purolitu S 110 pojemność jonowymienna (IEC) wynosiła odpowiednio 0,58 mval/cm³, 0,64 mval/cm³, 0,78 mval/cm³.

Aby rozszerzyć i zróżnicować informacje dotyczące zawartości grup funkcyjnych biorących udział w procesie sorpcji przez jonity, wykonano analizę spektroskopową ATR-FTIR z wykorzystaniem spektrometru FTIR Cary 630 (Agilent, Technologies, USA) metodą całkowitego wewnętrznego odbicia światła (ATR) próbek Amberlitu IRA 743, Lewatitu MK 51 i Purolitu S 110 przed i po sorpcji Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA. Analizując otrzymane wykresy dokonano, przy zastosowaniu danych z tabel korelacyjnych drgań, identyfikacji grup funkcyjnych jonitów. Interpretując wykresy FTIR przed i po sorpcji można określić obniżenie i co ważniejsze przesunięcie pików dla analizowanych grup funkcyjnych. Informacja ta jest ważna ze względu na mechanizm sorpcji.

Badania punktu ładunku zerowego (pH_{pzc}) wykonano tzw. metodą dryfu (suspensyjną) dla dwóch sił jonowych, w obecności NaCl o stężeniu 1·10⁻² i 1·10⁻³ mol/dm³. Punkt ładunku zerowego wynosił 8.0 dla Amberlitu IRA 743, 6.9 Lewatitu MK 51 i 7.8 Purolitu S 110. Wartość ta jest istotna w kontekście wyjściowej wielkości pH i pozwala stwierdzić czy w tych warunkach, z uwagi na ładunek elektrostatyczny jonitu będzie zachodziła sorpcja kompleksów jonów metali z GLDA. W badanym zakresie pH 4-10 nie zaobserwowano różnic w usuwaniu kompleksów badanych jonów metali z GLDA, a stopień ich usunięcia wynosił 63-71%. Z analizy wykresów zależności gęstości ładunku powierzchniowego od pH można wnioskować, że dla wszystkich próbek wartość ta maleje, w większym lub mniejszym stopniu, wraz ze wzrostem pH.

Badania termogravimetryczne (TG) ubytku masy wraz z narzuconym przez program wzroście temperatury i skaningowej kolorymetrii różnicowej (DSC) przedstawiono w postaci wykresów. Z wykresów doktorantka próbowała odczytać zawartość wody w jonitach i ich wytrzymałość chemiczną, mechaniczną w zależności od temperatury, a także uzależnić od oddziaływań grup funkcyjnych.

W celu określenia mechanizmu sorpcji, rodzaju pierwiastków, stopnia utlenienia, grubości zaabsorbowanej warstwy, przybliżonego składu chemicznego została wykonana analiza XPS dla badanych kompleksów miedzi z GLDA na jonitach. Wyniki zostały przedstawione w postaci wykresów i zestawione w tabelkach.

Rozdział 7. „Badania procesu sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA na jonitach metodą statyczną” dotyczy badań wpływu na proces adsorpcji pH, masy, czasu kontaktu faz. Oceniono kinetykę i równowagę procesu sorpcji.

Wpływ pH na proces kompleksowania przedstawiono dla jonów Pb(II) z EDTA, GLDA i MGDA. Badania wartości zmian pH i stopnia skompleksowania wykonano dla różnych stężeń wyjściowych uwzględniając w interpretacji pH początkowe roztworu i zawartość jonów Pb(HEDTA)⁻, Pb(HGLDA)⁻, Pb(MGDA)⁻, Pb(EDTA)²⁻, Pb(GLDA)²⁻. Za najbardziej korzystne uznano stężenie 1·10⁻³ M/dm³. Autorka wykonała także badania zmian pH podczas sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II) i Cd(II) z GLDA przy zastosowaniu badanych jonitów. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia roztworów wyjściowych maleje pH i ilość utworzonych kompleksów, a zwiększa się ilość kompleksów jednoujemnych. Najwyższy w założonych warunkach doświadczeń % stopień skompleksowania uzyskano dla kompleksów ołowiu z MGDA. Zmiany pH można także stwierdzić prowadząc badania nad wpływem temperatury. Wraz z jej wzrostem pH początkowe nieznacznie maleje.

W celu wyznaczenia maksymalnej masy Amberlitu IRA 743, 6.9 Lewatitu MK 51 i 7.8 Purolitu S 110 koniecznej do usunięcia kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z

GLDA wykonano badania dla masy jonitów w zakresie 0,1- 0,5 g przy stężeniu roztworów $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ i oznaczonych założonych pH wyjściowych roztworów kompleksów 9,55-10,15. Z analizy wykresów ilości zaadsorbowanych kompleksów od zastosowanej masy jonitów wynika, że dla parametrów prowadzonych doświadczeń, zwiększenie masy nie ma większego wpływu na ilość usuniętych kompleksów.

Wpływ czasu kontaktu faz na proces sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA wykonano dla ocenianych jonitów Amberlit IRA 743, Lewatit MK 51 i Purolite S 110. W tym celu przebadano wpływ założonego stężenia początkowego i czasu kontaktu faz na proces sorpcji badanych kompleksów dla poszczególnych jonitów. Na wykresach, można zaobserwować, że względu na dostępną w początkowym etapie sorpcji dużą ilość miejsc aktywnych, szybki wzrost pojemności sorpcyjnych q_t . Następnie, po wysyceniu miejsc aktywnych wartość q_t maleje z powodu dyfuzji usuwanych kompleksów do wnętrza porów, aż do uzyskania wartości stałej q_t . Najlepszy wynik, $S=80\%$ został otrzymany dla Amberlitu IRA 743.

Badania kinetyki procesu sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA zostały wykonane dla ocenianych jonitów Amberlit IRA 743, Lewatit MK 51 i Purolite S 110. Zaprezentowano i wstępnie oszacowano przydatność w warunkach rzeczywistych różnych modeli opisu adsorpcji z roztworów na ciałach stałych. Do interpretacji na potrzeby wykonywanych badań wybrano pseudo pierwszego rzędu równanie Lagergren'a PFO, które opisuje pierwszy etap sorpcji, pseudo drugiego rzędu równanie Blancharda i jego liniową postać Ho and McKaya, PSO, która opisuje układy sorpcyjne blisko stanu równowagi oraz równanie Webera-Morrisa modelu dyfuzji wewnątrzziarnowej IPD. Otrzymane wyniki zostały przedstawione w postaci wykresów oraz tabel zawierających parametry kinetyczne testowanych modeli. Z analizy wyników i obliczonych danych można wnioskować, że proces sorpcji w badanych układach zależy od czasu kontaktu faz i stężenia usuwanych kompleksów. Analizując współczynnik determinacji R^2 nie można wyciągnąć jednego wniosku świadczącego o dopasowaniu modelu dla wszystkich eksperymentów. R^2 ma wartość z zakresu od 0,65 do 0,99.

W podrozdziale 7.5 zostały przedstawione badania dotyczące wpływu jonów przeszkadzających, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , na kinetykę sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA wykonane dla ocenianych jonitów Amberlit IRA 743, Lewatit MK 51 i Purolite S 110 w zależności od pH roztworu wyjściowego, parametrów mieszania, temperatury. Analizując wyniki można stwierdzić, że badane jony przeszkadzające mają wpływ na proces sorpcji kompleksów przez jonity z roztworów. Badane jony przeszkadzające są konkurencyjne w stosunku jonów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) przy tworzeniu kompleksów z GLDA, a następnie ich sorpcji z roztworów przez jonity.

W bardzo ważnym rozdziale 7.6 opisano matematycznie proces sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA dla ocenianych jonitów Amberlit IRA 743, Lewatit MK 51 i Purolite S 110 w warunkach równowagowych po ustaleniu się dynamicznej równowagi pomiędzy roztworem a adsorbentem, w stałej temperaturze. Po przeanalizowaniu różnych modeli procesów sorpcji na ciałach stałych z roztworów opisanych przez tzw. izotermę adsorpcji, do badań wytypowano modele izoterm adsorpcji Langmuira, Freundlicha, Temkina. Wyniki badań zostały przedstawione w postaci wykresów izoterm adsorpcji badanych kompleksów oraz tabel z zestawieniami parametrów tych izoterm. Wykorzystanie otrzymanych danych doświadczalnych w modelu matematycznym izotermę Langmuira świadczy o dobrym dopasowaniu modelu do warunków rzeczywistych sorpcji na Amberlicie IRA 743 i Lewaticie MK 51. Współczynnik determinacji wynosił od 0,926 do 0,999 w zależności od rozpatrywanego eksperymentu. Świadczy to, że powierzchnia jonitów jest jednorodna, a adsorbowane cząsteczki tworzą monomolekularną warstwę. Dla kompleksów Cd(II) z GLDA na jonicie Purolite S 110 wartości obliczonych współczynników determinacji wynoszące od 0,949

do 9,997 wskazują, że model Freundlicha lepiej opisuje te doświadczenia, co związane jest z adsorpcją wielowarstwową. Dodatkowo policzony parametr $1/n$, wskazuje jednak na powstawanie monowarstwy, czyli lepsze dopasowanie do izoterm Langmuira. Wartość liczbowa parametru $1/n$ pozwala ocenić intensywność adsorpcji, natomiast parametr k wskazuje na wartość pojemności sorpcyjnej. Analizując dane do izoterm Temkina, uwzględniającej w opisie matematycznym efekty cieplne można stwierdzić, że izoterma ta nie jest odpowiednia do opisu badanych procesów adsorpcji.

Pomiary termodynamiczne energii swobodnej Gibbsa ΔG° , entalpii ΔH° , entropii ΔS° dla warunków prowadzonych eksperymentów wskazują na mechanizm jonowymienny oraz że sorpcja przebiega spontanicznie, jest procesem endotermicznym a adsorpcja ma charakter adsorpcji fizycznej.

Rozdział 8 „Badania procesu sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA na jonitach metodą dynamiczną” wykonano stosując tzw. metodę kolumnową w celu wyznaczenia krzywych przebiecia w zależności od stężeń wyjściowych, dla rozpatrywanych kompleksów metali z GLDA i jonitów. Do opisu procesu wymiany masy w różnych strefach kolumny wypełnionej jonitem zastosowano model Michlesa. Otrzymane wyniki zamieszczono w tabelach a dla współczynników podziału D_m ułożono szeregi powinowactwa uwzględniając stężenie wyjściowe.

Rozdział 9. „Desorpcja kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA na jonitach Amberlit IRA 743, Lewatit MK 51 i Purolite S 110” obejmowała badania które mogą świadczyć o możliwości powtórnego zastosowania jonitów. Do regeneracji jonitów Amberlit IRA 743, Lewatit MK 51 i Purolite S 110” po sorpcji w układzie badany jon M(II)-GLDA=1:1 zastosowano jako czynnik wymywający 0,1 M kwas HCl. Efektywność desorpcji wynosiła, w warunkach prowadzonych doświadczeń w zależności od jonitu i analizowanego kompleksu, od 62 do 99% a najwyższe wartości otrzymano dla kompleksów jonów miedzi z GLDA.

Rozdział 10. Wnioski zawiera uogólnienie i wyszczególnienie, wraz z krótką interpretacją wyników uzyskanych w poprzednich rozdziałach.

Ocena merytoryczna

Doktorantka Pani mgr Irmina Pańczuk-Figura wykonała założony cel realizacyjny swojej rozprawy doktorskiej. Bardzo wysoko oceniam poziom naukowy wykonanych prac badawczych zamieszczonych w rozprawie. W badaniach wykorzystywała wysokiej jakości sprzęt i aparaturę pomiarową wymagającą dużego doświadczenia zarówno w obsłudze jak i w interpretacji wyników. Sprawnie zastosowała modele opisów matematycznych dla wykonanych badań empirycznych i uzasadniała znaczenie poszczególnych parametrów.

Do uwag krytycznych, nie umniejszających wartości naukowej rozprawy, zaliczyłabym:

1. Brakuje, uwzględniając wymagania aktualnie obowiązującej Ustawy Dz.U. 2018 poz. 1668, Rozdział 2, Oddział 1, art. 187 punkt 4, streszczenia w języku polskim i angielskim. Za takie streszczenie w języku polskim można by, po drobnych poprawkach, uznać rozdział Wprowadzenie.
2. Tytuł punktu 6 „Badania procesu sorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA na jonitach metodą statyczną” jest taki sam jak dla punktu 7, chociaż badania w punkcie 7 zawierają elementy badań kinetycznych. Niejasny jest w tym względzie opis dotyczący prac w warunkach statycznych i dynamicznych. Uwzględnić właściwe tylko sposób wykonywania doświadczeń.
3. Doktorantka wykonała olbrzymią ilość badań, ale mam wrażenie, że nie do końca je zanalizowała w celu wyciągnięcia wniosków np. brak pogłębionej analizy XSP,

ATR-FTIR w odniesieniu do przesunięcia piku jak i zmiany powierzchni pod pikiem.

4. Obowiązującą jednostką według IUPAC jest % populacyjny i % mas. Brakuje takich oznaczeń na osiach niektórych wykresów np. na rys. 72, 157. Zastosowano nie występującą jednostkę czasu t w min. np. rys. 145
Na niektórych rysunkach np. 144 zamieszczano tylko oznaczenie danej wielkości bez podania jednostki.
5. W badaniach termograwimetrycznych TG-DSC źle zinterpretowano, że zmiana masy dla założonych temperatur dotyczy wody. Może również dotyczyć innych składników jonitu. Należało wykonać tutaj analizę TG-DSC sprzężoną ze spektrometrią masową pozwalającą określić rodzaj ubywającej substancji. W celu dokładnego opisu trwałości jonitów należałoby również poszerzyć zakres temperatury.
6. Określenie pH własne jest nieprecyzyjne, należy stosować raczej pH roztworu wyjściowego itp.
7. Dlaczego na wykresie 147a, 148a są takie duże różnice pomiędzy krzywymi dla różnych stężeń? Jak wytłumaczyć je merytorycznie?
8. Brak w tekście rozprawy doktorskiej sposobu obliczeń parametrów zamieszczonych w tabeli 57.
9. W tabeli 58 jednostki dla D_m i D_v są takie same?
10. W rozdziale 9 brakuje mi wykresów histerezy pomiędzy procesami sorpcji i desorpcji.

Najważniejsze osiągnięcia Doktorantki uważam:

Recenzowana praca zawiera zarówno elementy poznawcze i naukowe jak i sugestie wykorzystania wyników w przemyśle. Wskazuje na opanowanie warsztatu badawczego i biegłości w stosowaniu metod analitycznych w praktyce. Jest oryginalnym, dotychczas nie zbadanym sposobem powiązania procesów chelatowania metali z procesami adsorpcji na jonitach.

Doktorantka udowodniła, poprzez zastosowanie i przeprowadzenie bardzo rozbudowanych i nowoczesnych metod badawczych, że założony cel główny jakim było wykorzystanie procesów adsorpcji kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA na jonitach polistyrenowych sieciowanych diwinylobenzenem takich jak Amberlit IRA 743, Lewatit MK 51 i Purolite S 110 do oczyszczania ścieków i wody jest możliwy i daje szansę na wykorzystanie praktyczne w uzdatnianiu wody i w oczyszczalniach ścieków.

Ze względu na uzyskane w badaniach wysokie stopnie skompleksowania oraz sorpcji jonów metali dla badanych układów należy rozważyć również możliwość zastosowania ich w innych gałęziach przemysłu.

Do ważniejszych osiągnięć Pani Irminy Pańczuk-Figury zaliczyłabym również wyznaczenie szeregów powinowactwa w procesie usuwania kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) z GLDA (1:1) na jonitach polistyrenowych sieciowanych diwinylobenzenem takich jak Amberlit IRA 743, Lewatit MK 51 i Purolite S 110 w temperaturach 293K, 313K i 333K.

Do ważnych wyników badań należy także oznaczenie pojemności sorpcyjnej i mechanizmu wiązania dla realizowanych eksperymentów. Dane te można wykorzystać w celach utylitarnych w projektowaniu ciągów technologicznych, a także w nowych, naukowych opracowaniach dotyczących procesów usuwania zanieczyszczeń w podobnych technologiach przemysłowych.

Uwagi redakcyjne

1. Rozdział „Wprowadzenie” należało umieścić raczej przed „Część literaturowa”, ponieważ nie dotyczy on wprost przeglądu piśmiennictwa.
2. Praca została zredagowana poprawnie, wykresy i tabele są czytelne, zawiera wszystkie rozdziały wymagane w rozprawach doktorskich.
3. Np. rys. 156 dlaczego zastosowano układ trójścienny bez oznaczenia jednej osi? Wydaje się, że w układzie x-y zależności byłyby bardziej widoczne.
4. W trakcie czytania rozprawy zauważyłam sporo błędów literowych i stylistycznych. Nie chcę ich tutaj przytaczać, praca jest bardzo obszerna, przekażę je Doktorantce w terminie późniejszym. Nie wnoszą one nic do merytorycznej oceny pracy

Ocena końcowa

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Irminy Pańczuk-Figury pt. **„Zastosowanie żywic jonowymiennych w procesie usuwania kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II) oraz Cd(II) z kwasem N,N-bis(karboksymetylo)glutaminowym” (GLDA)** spełnia wymagania formalne i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z & 6.4 Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. z dnia 30 września 2016 r.) oraz art.13 ust. 1. Przedstawiona rozprawa stanowi oryginalne, poparte badaniami naukowymi, rozwiązanie zastosowania wytypowanych w badaniach żywic jonowymiennych Amberlit IRA 743, Lewatit MK 51 i Purolite S 110 w procesach usuwania ze ścieków i wody zanieczyszczeń **Cu(II), Zn(II), Pb(II) oraz Cd(II)** w postaci ich kompleksów z GLDA. Dogłębne i szczegółowe rozważania odnośnie otrzymanych wyników, a także wykorzystanie nowoczesnych metod badań wskazują na dużą wiedzę teoretyczną i praktyczną Pani mgr Irminy Pańczuk-Figury oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w dziedzinie *Nauki chemiczne* zgodnie z artykułem 20 ust.7 Ustawy.

Wnoszę do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie Pani mgr Irminy Pańczuk-Figury do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

Będąc pod wrażeniem wysokiej wartości merytorycznej, szerokiego zakresu wykonywanych badań, interdyscyplinarności pracy, jej aplikacyjnego charakteru, dorobku naukowego, czynnego udziału w konferencjach naukowych Doktorantki (punkt 12 Rozprawy „Oryginalne prace naukowe, na których oparta jest praca doktorska) składam wniosek do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o **wyróżnienie** rozprawy mgr Irminy Pańczuk-Figury pt. **„Zastosowanie żywic jonowymiennych w procesie usuwania kompleksów Cu(II), Zn(II), Pb(II) oraz Cd(II) z kwasem N,N-bis(karboksymetylo)glutaminowym”**

Kryszyna Hoffman