



dr hab. inż. Magdalena Regel-Rosocka, prof. PP
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3771
e-mail: magdalena.regel-rosocka@put.poznan.pl, www.fct.put.poznan.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Sebastiana Dudka

pod tytułem: *„Usuwanie jonów arsenianowych(V) na wymienniczych jonowych na bazie tlenków żelaza modyfikowanych jonami wybranych lantanowców”*

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została zrealizowana w Katedrze Chemii Nieorganicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie pod kierunkiem pani Promotor prof. dr hab. Doroty Kołodyńskiej, cenionej specjalistki w zakresie usuwania jonów metali z wód i ścieków, metod rozdzielania związków nieorganicznych, modyfikowanych biowęgla i sorbentów hybrydowych oraz chemii pierwiastków d- i f-elektronowych.

Wstęp

W obliczu ciągłego rozwoju gospodarczego oraz postępujących zmian klimatycznych prowadzących do pustoszenia wielu obszarów Ziemi, zapewnienie dostępu do dobrej jakości wody pitnej staje się coraz większym wyzwaniem zarówno dla rządzących, jak i dla naukowców. Doskonaleniem skutecznych i tanich metod usuwania szkodliwych metali z wód i ścieków naukowcy zajmują się od lat, opracowując rozwiązania, które stanowią podstawę procesów technologicznych stosowanych na dużą skalę. Jednym z ważnych problemów jest usuwanie jonów arsenu z wód gruntowych, szczególnie w krajach słabo rozwiniętych lub rozwijających się, do poziomu poniżej zawartości dopuszczalnej przez WHO, czyli $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Recenzowana praca doktorska pod tytułem *„Usuwanie jonów arsenianowych(V) na wymienniczych jonowych na bazie tlenków żelaza modyfikowanych jonami wybranych lantanowców”* wpisuje się w tę światową tendencję poszukiwania skutecznych i ekonomicznie uzasadnionych technik uzdatniania wody ze szczególnym uwzględnieniem usuwania jonów arsenu. Tematyka pracy, istotna zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia, jest kontynuacją badań prowadzonych w zespole pani Promotor i dotyczy badań eksperymentalnych z zakresu modyfikacji wymienniczy jonowych i ich zastosowania do adsorpcji jonów metali.

Ocena formalna

Rozprawa doktorska mgr. Sebastiana Dudka jest spójnym tematycznie cyklem czterech publikacji naukowych w czasopiśmie z listy JCR opatrzonym, liczącym 25 stron, komentarzem w języku polskim. W komentarzu do cyklu publikacji Doktorant przedstawił pokrótce aktualny stan wiedzy dotyczący metod usuwania jonów As(V) i zastosowania adsorpcji As(V) z wykorzystaniem wymienniczy jonowymiennych. Następnie Autor sformułował cel pracy, a w ramach celu także tezę pracy. W komentarzu Doktorant opisał również stosowaną metodykę badań (modyfikacji handlowych wymienniczy jonowych, adsorpcji As(V) na niemodyfikowanych i modyfikowanych wymienniczych, technik charakterystyki otrzymanych materiałów) oraz podsumował wyniki badań przedstawione w zbiorze publikacji. W ostatniej części komentarza Doktorant sformułował wnioski i obserwacje wynikające z badań przedstawionych w cyklu publikacji. Komentarz odwołuje się do 62 pozycji literaturowych i stanowi przejrzysty i logiczny przewodnik po pracy eksperymentalnej przeprowadzonej w ramach pracy doktorskiej.

W dalszej części rozprawy Autor zawarł streszczenie (w języku polskim i angielskim), życiorys naukowy oraz spis swoich osiągnięć naukowych, a następnie treść czterech publikacji wraz z oświadczeniami współautorów.

Spójny tematycznie zbiór stanowią cztery publikacje z listy JCR o wysokich współczynnikach oddziaływania i dużej liczbie punktów MEiN: D1 – *Materials* (3,623 IF, 140 MEiN), D2 – *Journal of Molecular Liquids* (6,165 IF, 100 MEiN), D3 – *Journal of Environmental Management* (6,789 IF, 100 MEiN), D4 – *Physicochemical Problems of Mineral Processing* (1,213 IF, 70 MEiN). Literatura cytowana w publikacjach stanowi bogatą i aktualną (większość pozycji z ostatnich dziesięciu lat) bazę do dyskusji przedstawionych wyników badań i świadczy o tym, że Doktorant dobrze orientuje się w obecnym stanie wiedzy w zakresie adsorpcyjnego usuwania jonów As(V).

We wszystkich publikacjach jest tylko dwóch autorów, pani Promotor i Doktorant, a zadeklarowany w oświadczeniach wkład pracy Doktoranta w powstanie publikacji jest bardzo istotny i wynosi od 50 do 75%. Warto podkreślić, że we wszystkich czterech publikacjach Doktorant jest autorem korespondencyjnym, co świadczy o dużej dojrzałości naukowej Doktoranta.

Poza publikacjami stanowiącymi rozprawę doktorską, mgr Dudek jest autorem dwóch rozdziałów w monografiach oraz współautorem licznych wystąpień konferencyjnych. Doktorant uczestniczył w realizacji projektu badawczego związanego z wytwarzaniem związków lantanowców dla potrzeb technologii światłowodów. Na podkreślenie zasługuje fakt, że w 2021 roku Doktorant odbył półroczny staż w Lwowskim Narodowym Uniwersytecie Iwana Franki w Ukrainie.

Ocena merytoryczna

Z przyjemnością czyta się zarówno komentarz, jak i przedstawione w cyklu publikacje, gdyż w szeroki, ale przejrzysty i logiczny sposób prezentują wykonane badania, wyjaśniają zaobserwowane zjawiska oraz odnoszą uzyskane wyniki w naukowej dyskusji do rezultatów osiągniętych przez innych badaczy. W systematyczności zaprezentowanych badań widać wielką pracowitość i rzetelność Doktoranta, które to cechy zaowocowały bogatym materiałem eksperymentalnym i ciekawymi wnioskami wynikającymi z badań.

Celem pracy doktorskiej było opracowanie metody modyfikacji jonami lantanowców (La(III), Nd(III), Ce(III)) handlowych wymienników jonowych na bazie tlenków żelaza i przeprowadzenie usuwania jonów As(V) z roztworów wodnych za pomocą zmodyfikowanych sorbentów. Sformułowana teza badawcza zakładała, że modyfikacja wymienników jonowych dodatkiem lantanowców doprowadzi do poprawy skuteczności adsorpcji As(V) i zmniejszenia kosztów takiej adsorpcji. Jako materiały do adsorpcji wytypowano sorbent zawierający grupy sulfonowe, Arsen X^{np} oraz sorbent zawierający czwartorzędowe grupy amoniowe, Ferrix A33E. Metodyka prowadzonych badań jest adekwatna do założonego celu i poprawna.

Mocną stroną pracy jest wykorzystanie różnych technik, m.in. skaningowej mikroskopii elektronowej SEM, analizy powierzchni właściwej BET, spektroskopii w podczerwieni ATR-FTIR, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów XRS do charakterystyki powierzchni adsorbentów oraz analizy uzyskanych materiałów. Dzięki wynikom uzyskanym za pomocą tych technik, Doktorant z sukcesem podjął się trudnego zadania wyjaśnienia mechanizmu osadzania się na wymiennikach jonowych nanoszonych modyfikatorów (La(III), Nd(III), Ce(III)) oraz oddziaływania modyfikowanych wymienników jonowych z adsorbowanymi jonami As(V).

W publikacji D1 mgr Dudek zmodyfikował sorbent Arsen X^{np} dodatkiem La(III), scharakteryzował uzyskany materiał i porównał go z niemodyfikowanym sorbentem. Autor badał także wpływ pH na osadzanie La(III) na sorbencie w celu wyznaczenia punktu ładunku zerowego pH_{PZC} oraz wpływ pH na skuteczność usuwania As(V) z roztworów wodnych. Określił kinetykę adsorpcji As(V) na zmodyfikowanym sorbencie metodą statyczną i przeanalizował różne modele kinetyczne (m.in.

pseudo-pierwszego rzędu (PFO) i pseudo-drugiego rzędu (PSO)), porównując wyniki do adsorpcji na niemodyfikowanym sorbencie. Doktorant badał również równowagę adsorpcji w celu wyznaczenia pojemności adsorpcyjnej zmodyfikowanego materiału i określenia, na podstawie kilku równań izoterm adsorpcji, charakteru adsorpcji As(V). Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorant przeprowadził eksperymenty obejmujące desorpcję As(V) z sorbentu, regenerację tego materiału i powtórne użycie materiału podczas adsorpcji As(V). Okazało się, że modyfikowany X^{np} w trzech cyklach adsorpcja-desorpcja zachowuje wysoką skuteczność usuwania As(V) z roztworów wodnych, co jest bardzo ważne z punktu widzenia możliwości wykorzystania sorbentu na dużą skalę do uzdatniania wody. Oczywiście należy pamiętać, że w przypadku praktycznego zastosowania zaproponowanego materiału badania stabilności powinny być wykonane przynajmniej w kilkunastu lub nawet kilkudziesięciu cyklach. Bardzo cenną częścią publikacji D1 jest drobiazgowa i obszerna dyskusja dotycząca zarówno modyfikacji sorbentu po wprowadzeniu jonów La(III), jak i mechanizmów reakcji adsorpcji As(V) na niemodyfikowanym i modyfikowanym wymienniczu jonowym.

Schemat badań przedstawionych w pozostałych publikacjach D2-D4 jest bardzo podobny do D1, tj. charakterystyka modyfikowanych materiałów, badanie równowagi i kinetyki adsorpcji As(V) na modyfikowanych materiałach i porównanie z niemodyfikowanym sorbentem, badanie desorpcji i możliwości powtórnego użycia modyfikowanego sorbentu. Istotną różnicą w stosunku do D1, było modyfikowanie innego sorbentu Ferrix A33E, wymiennicza zawierającego czwartorzędowe grupy amoniowe. W pracy D2 A33E był modyfikowany jonami La(III), w D3 jonami Nd(III), a w D4 jonami Ce(III). Należy zaznaczyć, że Doktorant jest prekursorem w zakresie modyfikacji wymiennicza A33E jonami Nd(III), gdyż dotąd nie opisano w literaturze naukowej modyfikacji A33E tymi jonami i właściwości adsorpcyjnych tak zmodyfikowanego sorbentu. We wszystkich pracach starannie i drobiazgowo analizowano wpływ modyfikacji na strukturę sorbentu oraz na skuteczność adsorpcji As(V). Dodatkowo w pracy D3 pokuszono się o krótki komentarz dotyczący analizy kosztów adsorpcji za pomocą A33E modyfikowanego Nd(III), niestety bez powołania się na konkretne kwoty.

Uważam, że wyniki badań przedstawione w cyklu publikacji i wypływające z nich wnioski w pełni odpowiadają założonemu celowi pracy i udowadniają słuszność założonej tezy badawczej, dowodząc, że modyfikacja badanych sorbentów jonami wybranych lantanowców poprawia skuteczność usuwania As(V) i umożliwia osiągnięcie poziomu minimalnej zawartości As(V) w wodzie pitnej dopuszczalnej przez WHO, a w niektórych przypadkach, nawet całkowite usunięcie jonów arsenu. Bardzo dużym atutem recenzowanej rozprawy jest praktyczne znaczenie przeprowadzonych eksperymentów mających na celu rozwiązanie rzeczywistego problemu. Moim zdaniem, należy podkreślić, że zaprezentowane w pracy wyniki badań mogą stanowić istotną podstawę do rozwinięcia i opracowania technologii skutecznego uzdatniania wód zanieczyszczonych jonami arsenu.

Za najważniejsze osiągnięcia naukowe rozprawy doktorskiej pana Dudka uważam:

- opracowanie skutecznej i powtarzalnej metody osadzania lantanowców na sorbentach na bazie tlenków żelaza,
- wykazanie, że na modyfikowanych sorbentach stosowane lantanowce osadzają się trwale w postaci tlenków, które w warunkach adsorpcji mogą tworzyć wodorotlenki zdolne do wymiany grupy OH^- na jony arsenianowe (AsO_4^-),
- szeroką charakterystykę adsorpcyjną zmodyfikowanych materiałów wobec As(V) (wyznaczenie pojemności adsorpcyjnej, powierzchni właściwej, objętości porów, określenie charakteru adsorpcji – chemisorpcja, egzotermiczna, wyznaczenie parametrów kinetycznych),
- opracowanie procedury skutecznej regeneracji modyfikowanych wymienniczy jonowych umożliwiającej ich powtórne wykorzystanie do adsorpcji As(V).

Uwagi krytyczne

Mimo że wszystkie publikacje poddane były ocenie recenzentów na etapie publikowania i rola obecnego recenzenta wydaje się być ograniczona do wskazania istotnych osiągnięć naukowych

(rozdział Ocena merytoryczna), to obowiązkiem recenzenta jest polemika z Autorem rozprawy, a podczas czytania cyklu publikacji nasunęło mi się kilka pytań i komentarzy.

1. Stosowane w pracy sorbenty zostały scharakteryzowane za pomocą wielu zaawansowanych technik. W komentarzu do cyklu prac zabrakło informacji, czy Doktorant sam wykonał wszystkie analizy, a jeśli część analiz zlecono (co jest oczywiste w przypadku wielu zaawansowanych technik), to należałoby wskazać jednostki wykonujące te zlecenia.
2. Autor rozprawy szczegółowo wyjaśnia mechanizm osadzania lantanowców na badanych sorbentach oraz sposób adsorpcji As(V). Jednak, moim zdaniem, brakuje wyjaśnienia, jaką rolę pełnią jony La(III), Nd(III) czy Ce(III) wprowadzone do adsorbentu. Może wystarczyłoby użyć łatwiej dostępnych i tańszych jonów innych trójwartościowych metali, żeby osiągnąć taki sam efekt?
3. W przypadku sorbentu X^{np} zmodyfikowanego jonami La(III) (D1) uzyskano największą wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej ($q_e = 61,97$ mg/g) w porównaniu z sorbentem A33E modyfikowanym La(III), Nd(III), Ce(III) (odpowiednio 54,66; 56,01; 60,41 mg/g, D2-D4), ale badania dotyczące modyfikacji X^{np} lantanowcami zakończono na tym jednym przypadku. Dlaczego nie modyfikowano X^{np} jonami Nd(III), Ce(III)? Moim zdaniem wyniki uzyskane dla X^{np} -La(III) są na tyle obiecujące, że należałoby kontynuować badania z użyciem tego sorbentu, ponieważ pojemności po modyfikacji Nd(III) i Ce(III), patrząc na tendencję dla A33E, mogłyby być jeszcze wyższe. W komentarzu do cyklu publikacji zabrakło wyjaśnienia, dlaczego porzucono wymieniacz X^{np} i podjęto badania z użyciem A33E.
4. Na podstawie zdjęć SEM Doktorant szacuje, że rozmiar nanopłatków na powierzchni modyfikowanych materiałów to 100-2300 nm (średnio 800 nm średnicy). Nazywanie tak dużych cząstek „nanopłatkami” wydaje się pewną nadinterpretacją, gdyż za nanomateriały uważa się cząstki o wielkości poniżej 100 nm (*Świat Nanocząstek*, Red. A. Świdorska-Środa, W. Łojkowski, M. Lewandowska, K.J. Kurzydłowski, PWN, W-wa 2016). W przypadku tych materiałów należałoby mówić o skali mikro. Ponadto, w publikacji D4 nie podano rozmiaru płatków tworzących się po modyfikacji A33E jonami Ce(III).
5. Informacja o sprawdzeniu zawartości jonów modyfikatora w roztworze po adsorpcji i desorpcji As(V) pojawiła się tylko w D4 w przypadku A33E-Ce(III). Czy w przypadku pozostałych materiałów sprawdzono, czy lantanowce desorbują się wraz z As(V) lub wymywają w trakcie adsorpcji As(V)? Jakże są straty lantanowców w kolejnych cyklach adsorpcja-desorpcja?
6. W D2 na podstawie analizy widm FTIR Autor tłumaczy zatrzymywanie As(V) na sorbencie A33E-La(III) powstawaniem osadu arsenianu lantanu. Z danych literaturowych (S. Tokunaga, S. Yokoyama, S. A. Wasay, *Water Environ. Res.*, 71(3), 1999, 299-306) wynika, że jest to związek raczej trudno rozpuszczalny w wodzie ($K_{s0} = 1,07 \cdot 10^{-21}$ w 20° C, pH~4,3). Jak w tym kontekście wytłumaczyć wysoki stopień desorpcji As(V)?
7. W D2 na podstawie widm XPS sorbentu A33E-La(III), Autor zauważył pojawienie się maksimum charakterystycznego dla grupy $-NO_2$, co świadczy o częściowym utlenianiu grup $-NH_4^+$. W przypadku pozostałych modyfikowanych materiałów na widmach pokazanych w D3 i D4, takiego maksimum nie widać. Czy to oznacza, że do utleniania w obecności Nd(III) i Ce(III) nie dochodzi? Jeśli tak jest, to dlaczego utlenianie zachodzi tylko w przypadku modyfikacji za pomocą La(III)?
8. W D3 Doktorant zauważył, że całkowita objętość porów i średni rozmiar porów A33E po osadzeniu Nd(III) wzrosły, a w D4 – po osadzeniu Ce(III) – rozmiar porów zmalał, ale po zaadsorbowaniu As(V) na A33E-Ce(III) rozmiar porów się zwiększył. Wydaje się logiczne, że kolejne związki osadzane czy adsorbowane na materiale będą powodować zmniejszenie rozmiaru porów. Jak wyjaśnić zmiany zaobserwowane przez Doktoranta?
9. W wyniku desorpcji As(V) z modyfikowanych sorbentów powstaje zasadowy roztwór o niskim stężeniu As(V). Okazuje się, że oczyszczając wodę z As(V) produkuje się nowy roztwór o mniej korzystnym dla środowiska pH (zasadowe) nadal zawierający jony szkodliwego arsenu. Ważną kwestią jest zaproponowanie przez Doktoranta sposobu zagospodarowania takiego roztworu.

10. Drobne usterki językowe:

- Zarówno w polskim komentarzu, jak i angielskich publikacjach, wielokrotnie pojawia się sformułowanie „proces adsorpcji”. Jest to nadinterpretacja często spotykana w pracach różnych autorów. Przedstawione badania adsorpcyjne nie stanowią „procesu adsorpcji”, tylko po prostu operację jednostkową, jaką jest okresowa adsorpcja. Procesem jest pewien ciąg operacji następujących po sobie, np. adsorpcję-desorpcję-regenerację można by nazwać „procesem”. W przyszłości warto byłoby zwrócić uwagę na poprawne użycie słowa „proces”.
- Na str. 7 komentarza pojawiło się sformułowanie „posiada lepsze właściwości” – ostatnio często można spotkać się z niepoprawnym użyciem czasownika „posiadać”, który znaczy „być właścicielem czegoś, co ma dużą wartość materialną, majątkową (np. nieruchomości, ziemi, zasobów pieniężnych, itp.)”. W przypadku rzeczy o małej wartości materialnej lub rzeczowników abstrakcyjnych (a za taki można uznać „właściwości”) należy stosować czasownik „mieć”.
- Na str. 15 komentarza pojawiło się sformułowanie o „płytkopodobnych cząsteczkach na powierzchni jonitów”. Wydaje się, że Autorowi chodziło o „cząstki”, a nie „cząsteczki”.

Przytoczone powyżej uwagi krytyczne nie umniejszają znaczenia osiągniętych wyników badań i wartości merytorycznej recenzowanej pracy. W trakcie prezentacji i dyskusji podczas obrony rozprawy doktorskiej proszę o ustosunkowanie się do kwestii poruszonych w punktach 1-9.

Wniosek końcowy

Recenzowaną rozprawę doktorską pana mgr. Sebastiana Dudka oceniam bardzo pozytywnie, gdyż praca ta **wnosi istotny wkład w zakresie poznawczym** w rozwój wymienniczy jonowych do usuwania jonów metali, a także **w zakresie użytkowym** dając podstawy do rozwoju i opracowania nowoczesnej technologii uzdatniania wód gruntowych zawierających jony szkodliwego arsenu.

Podsumowując, uważam, że rozprawa doktorska mgr. Sebastiana Dudka pt.: „*Usuwanie jonów arsenianowych(V) na wymienniczych jonowych na bazie tlenków żelaza modyfikowanych jonami wybranych lantanowców*” dowodzi dojrzałości naukowej Autora, dobrego opanowania warsztatu badawczego, a także umiejętności prezentowania i omawiania uzyskanych wyników oraz wyciągania z nich konstruktywnych wniosków. **W związku z tym, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim zawarte w art. 13, ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Jednocześnie biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową badań przedstawionych w pracy doktorskiej oraz dużą aktywność naukową Doktoranta wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.

Magdalena Reper-Łosoch

Poznań, 22 sierpnia 2022 r.