



Poznań, 07.09.2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Eweliny Polskiej-Adach

zatytułowanej

**„Zastosowanie sorbentów różnego typu w procesie usuwania barwników kwasowych,
reaktywnych i bezpośrednich z roztworów wodnych i ścieków”**

opracowana na zlecenie Dyrektora Instytutu Nauk Chemicznych Wydziału Chemii

Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

(pismo L. dz. 1005/WCHIC/2023 z dnia 11.07.2023 r.)

Rozprawa doktorska mgr Eweliny Polskiej-Adach została zrealizowana w Katedrze Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, pod kierunkiem dr hab. Moniki Wawrzekiewicz, prof. UMCS, uznanej specjalistki w zakresie technik adsorpcyjnych i metod separacji związków nieorganicznych oraz organicznych z modelowych i rzeczywistych roztworów ścieków.

Oceniając przedłożoną pracę doktorską pod uwagę brano następujące kryteria: oryginalność i nowatorski charakter badań, trafność wyboru problemu badawczego, metodologię badań, dobór wykorzystanych technik, jak również poprawność interpretacji uzyskanych wyników oraz dyskusji skorelowanej z aktualnym stanem wiedzy. Istotny, aczkolwiek dodatkowy aspekt oceny stanowiły osiągnięcia naukowe Pani mgr Eweliny Polskiej-Adach.

Tematyka rozprawy, w ogólnym zarysie, dotyczy analizy zdolności sorpcyjnych wybranych wymienników jonowych, o zróżnicowanej naturze grup funkcyjnych, w kierunku usuwania barwników organicznych z modelowych roztworów wodnych.

Nieustający, dynamiczny rozwój przemysłowy oraz postęp cywilizacyjny związane są z rosnącą koncentracją zanieczyszczeń wpływających na degradację środowiska naturalnego. Wśród szerokiej gamy substancji szkodliwych emitowanych do środowiska, na szczególną uwagę zasługują jony metali, fenol i jego pochodne, farmaceutyki czy barwniki organiczne. Toksyczne działanie tych substancji determinowane jest przede wszystkim ich budową oraz stężeniem, a akumulacja w środowisku może powodować długotrwałe, nieodwracalne zmiany w ekosystemie oraz stwarzać realne niebezpieczeństwo dla organizmów żywych. Wśród szerokiej gamy metod stosowanych do eliminacji zanieczyszczeń środowiskowych wymienić należy metody fizyczne (koagulację i flokulację, filtrację membranową, techniki membranowe, wymianę jonową oraz adsorpcję), chemiczne (neutralizację/zobojętnienie, metody strąceniowe oraz procesy utleniania i redukcji, w tym procesy fotokatalityczne) oraz biologiczne, w których do rozkładu zanieczyszczeń wykorzystywane są mikroorganizmy. Każda z wymienionych grup metod ma swoje zalety i wady, a ich skuteczność determinowana jest wieloma czynnikami (m.in. rodzajem, stężeniem i budową substancji usuwanej czy warunkami procesu oczyszczania), które predysponują lub eliminują

je z użycia w eliminacji konkretnej grupy zanieczyszczeń. Stąd aby uzyskać zadowalające efekty bardzo często łączy się ze sobą różne techniki w jeden komplementarny układ. Zasadność prowadzenia prac nad poszukiwaniem skutecznych, przyjaznych środowisku i ekonomicznych metod unieszkodliwiania szerokiej gamy substancji wynika bezpośrednio z dążenia do opracowania kompleksowego rozwiązania sprzyjającego ich usuwaniu, a co ważniejsze – zapewniającego odzysk wody i surowców wykorzystywanych w procesach technologicznych. Pomimo, że do dnia dzisiejszego zaproponowano i opublikowano wiele rozwiązań w tym zakresie, wciąż dąży się do ich udoskonalania i propozycji nowych, jako że odgrywają one kluczową rolę w rozwoju technik separacji i metod oczyszczania środowiska naturalnego. W tym miejscu należy wspomnieć o metodach adsorpcyjnych realizowanych z wykorzystaniem m.in. wymiennicy jonowych, które pozwalają na separację oraz zatężenie zanieczyszczeń, a co kluczowe – umożliwiają stworzenie zamkniętego obiegu wody w procesie technologicznym. Proces adsorpcji cechuje prostota i znaczna skuteczność, która w większości determinowana jest rodzajem adsorbentu oraz jego parametrami fizykochemicznymi, w tym przede wszystkim naturą grup funkcyjnych. Zaletą tej metody jest z pewnością szeroka gama materiałów, które można wykorzystać, a to otwiera możliwości projektowania procesu oczyszczania roztworów zawierających różne zanieczyszczenia. Wyzwaniem w obszarze badań nad adsorpcyjnymi metodami oczyszczania ścieków jest jednak zdefiniowanie oddziaływań na granicy faz adsorbent/adsorbat, czyli pośrednio mechanizmu adsorpcji, które są kluczowe w projektowaniu wydajnych układów służących eliminacji zanieczyszczeń i mogą ułatwić ich implementację w skali przemysłowej.

W ramach prowadzonych badań, Doktorantka podjęła się rozwiązania oryginalnego problemu naukowego jakim jest znalezienie korelacji pomiędzy składem matrycy, rodzajem grup funkcyjnych oraz strukturą szkieletu wybranych wymiennicy jonowych, a ich zdolnością do sorpcji barwników organicznych z roztworów modelowych, w układzie statycznym i dynamicznym. Uważam ten nurt badań za bardzo aktualny i istotny z naukowego, a co ważniejsze, z praktycznego punktu widzenia. Zaprezentowane w rozprawie zagadnienia dotyczą ponadto rozważań nad wpływem obecności substancji dodatkowych, często spotykanych w ściekach rzeczywistych, na zmianę pojemności sorpcyjnej wymiennicy, a także skoncentrowane są na testach oczyszczania realizowanych w układzie dynamicznym (kolumnowym). Ten aspekt zrealizowanych badań ma istotny potencjał aplikacyjny w technologii oczyszczania ścieków i należy go uznać za użyteczny.

Podjęcie problemu poszukiwania nowych, skutecznych, tanich i przyjaznych środowisku metod oczyszczania układów wodnych z zanieczyszczeń jest niezwykle istotne, a badania nad ich udoskonalaniem są wysoce uzasadnione, zwłaszcza biorąc pod uwagę dynamicznie postępującą degradację środowiska naturalnego. Zaproponowane przez Doktorantkę rozwiązanie w zakresie usuwania barwników organicznych metodą adsorpcyjną, zakładające wykorzystanie do tego celu wymiennicy jonowych o zróżnicowanej charakterystyce powierzchniowej i wykazywanych właściwościach ma interdyscyplinarny charakter – obejmuje zagadnienia nauki o materiałach, chemii powierzchni, zjawisk adsorpcyjnych, technik separacji czy aspektów ochrony środowiska oraz wnosi istotny element nowości naukowej. Dodatkowo, wpisuje się w koncepcję zrównoważonego rozwoju społeczno-gospodarczego polegającą na poszukiwaniu tanich, wydajnych i przyjaznych środowisku metod minimalizacji ilości wytwarzanych zanieczyszczeń, kontrolowanym zużyciu wody i odzysku surowców z procesów technologicznych. Ocena wpływu rodzaju barwnika organicznego, składu matrycy, rodzaju grup funkcyjnych, struktury szkieletu wybranych wymiennicy jonowych, a także zdefiniowanie mechanizmu oddziaływania na granicy faz adsorbent/adsorbat, wsparta opisem matematycznym zjawiska adsorpcji, w zdecydowany sposób

może przełożyć się na zwiększone spektrum metod projektowania systemów oczyszczania ścieków, a także możliwości ich implementacji na skalę przemysłową. Z kolei uzyskane zależności eksperymentalne mogą być platformą do tworzenia alternatywnych, innowacyjnych i przyjaznych środowisku rozwiązań dedykowanych ochronie środowiska naturalnego.

Oceniana rozprawa doktorska została przygotowana w języku polskim i przedstawiona na 232 stronach maszynopisu. Układ dysertacji jest klasyczny. Pierwszy element pracy stanowią *Spis treści, Wstęp i Cel pracy oraz Dorobek naukowy* Pani mgr Eweliny Polskiej-Adach.

Zaprezentowany cel badań uważam za dobrze zdefiniowany. Nadrzędnym celem rozprawy doktorskiej była analiza zdolności sorpcyjnych wymiennicy jonowych o zróżnicowanej naturze grup funkcyjnych, składzie matrycy oraz strukturze szkieletu, w kierunku usuwania barwników organicznych (czerwieni kwasowej 18 – C.I. Acid Red 18, żółcieni bezpośredniej 50 – C.I. Direct Yellow 50 i błękitu reaktywnego 21 – C.I. Reactive Blue 21) w układzie statycznym i dynamicznym, również w obecności substancji dodatkowych. Kluczowym aspektem był matematyczny opis zjawiska adsorpcji ułatwiający interpretację oraz wyjaśnienie natury oddziaływań na granicy faz adsorbent/adsorbat, a tym samym określenie najkorzystniejszych warunków realizacji procesu oczyszczania, które w istotny sposób mogą determinować jego wykorzystanie w skali przemysłowej. Doktorantka wyznaczyła następujące, szczegółowe cele badawcze, do zrealizowania których zastosowała niezbędne metody i techniki badawcze:

- przeprowadzenie serii testów adsorpcji w kierunku ustalenia najkorzystniejszych warunków (stężenia początkowego barwnika w układzie, czasu kontaktu faz, pH oraz rodzaju i stężenia substancji dodatkowych) usuwania wybranych barwników z roztworów wodnych;
- określenie aspektów kinetycznych i równowagowych analizowanego procesu adsorpcji (modele kinetyki pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu, model dyfuzji międzycząsteczkowej, modeli izoterm Freundlicha, Langmuira i Temkina);
- zdefiniowanie pojemności sorpcyjnej wybranych adsorbentów;
- ocenę możliwości regeneracji i wielokrotnego wykorzystania sorbentów;
- zdefiniowanie mechanizmów oddziaływań na granicy faz adsorbent/adsorbat;
- przeprowadzenie testów adsorpcji barwników w układzie kolumnowym;
- przeprowadzenie testów weryfikacyjnych wytypowanego wymiennicza w oczyszczaniu ścieków modelowych zawierających barwniki organiczne.

Analizując zaprezentowany, szczegółowy cel oraz zakres zrealizowanych badań, a także przedstawione w rozprawie rezultaty, spodziewałbym się postawienia kilku hipotez badawczych, na które odpowiedzią powinny być uzyskane zależności eksperymentalne. Tymczasem, Doktorantka postawiła jedną, dość ogólną hipotezę, że komercyjne wymiennicze jonowe można uznać za potencjalne i wydajne adsorbenty do usuwania barwników ze ścieków przemysłowych.

Kolejno Doktorantka zamieściła *Część literaturową*, która liczy 53 strony i bardzo dobrze wprowadza czytającego w tematykę prezentowanych zagadnień badawczych. W sposób zwięzły i przejrzysty Autorka prezentuje informacje podstawowe o barwnikach organicznych, ich toksyczności i rodzajach ścieków je zawierających. Następnie przedstawione są zagadnienia dotyczące metod usuwania barwników ze szczególnym uwzględnieniem technik adsorpcyjnych, będących głównym obiektem zainteresowań Doktorantki. Kluczowym z punktu widzenia tematyki rozprawy doktorskiej jest rozdział 3.6, będący przeglądem literatury w zakresie trendów badawczych dotyczących sposobów usuwania barwników z roztworów wodnych z wykorzystaniem różnego typu sorbentów (węgli aktywnych, materiałów niskokosztowych, biosorbentów czy minerałów). Ten fragment rozprawy dowodzi dokładnej analizy zagadnienia oraz potwierdza świetne

przygotowanie Doktorantki do realizacji zagadnień badawczych będących przedmiotem ocenianej dysertacji. Ponadto, zaprezentowany cel badań oraz wprowadzenie teoretyczne jednoznacznie wskazują niezagospodarowane obszary badawcze, które były inspiracją i pozwoliły Doktorantce zdefiniować szczegółowe cele naukowe prowadzonych badań.

Część doświadczalną rozprawy rozpoczyna rozdział „*Materiały i metody*” obejmujący opis wykorzystanych materiałów i odczynników, wykaz stosowanej aparatury, przegląd stosowanych metod badawczych i procedur pomiarowych.

Prace eksperymentalne oraz ich rezultaty Autorka prezentuje w Rozdziale 5 „*Omówienie wyników*”, który zobrazowano na 118 stronach maszynopisu, uwzględniając wykresy oraz tabele. Całość pracy wieńczy: *Podsumowanie, Literatura* (obejmująca 327 aktualnych pozycji publikacyjnych i monograficznych, z których większość to doniesienia z ostatnich 10 lat), *Streszczenia w języku polskim i angielskim* oraz *Wykaz skrótów*.

Omówienie uzyskanych zależności eksperymentalnych poprzedzone opisem metodyki oraz zdefiniowanym celem badań, dobrze wprowadza czytającego w zagadnienia będące przedmiotem recenzowanej rozprawy doktorskiej. Autorka opisała kolejne etapy prac badawczych uwzględniające m.in. metodykę badań równowagowych i kinetycznych, przebieg oceny wpływu obecności substancji dodatkowych na skuteczność sorpcji barwników metodą statyczną, przebieg badań nad wpływem pH czy analizą desorpcji barwników, a także opis procesu adsorpcji w układzie kolumnowym. Na uwagę zasługuje bardzo obszerny zakres prac eksperymentalnych, które z pewnością wymagały sporo czasu i zaangażowania Doktorantki. Biorąc powyższe pod uwagę, należy docenić sposób opisu wyników, pomimo, że zaprezentowanie tak ogromnej ilości uzyskanych zależności nie było wcale łatwym zadaniem. Miejscami, stosowanie licznych skrótów oraz „hasłowe” podsumowania poszczególnych etapów badań utrudniały lekturę pracy i wymuszały ponowne czytanie niektórych fragmentów.

W pierwszym etapie badań Doktorantka podjęła się wyznaczenia izoterm adsorpcji czyli analizy aspektu równowagowego procesu adsorpcji, dzięki czemu możliwym było określenie pojemności sorpcyjnej zastosowanych wymiennaczy jonowych. Autorka wykorzystwała do tego celu sorbenty różniące się między sobą składem matrycy (poliakrylowe, polistyrenowe, fenolowo-formaldehydowa), strukturą szkieletu (żelowa, makroporowata) oraz rodzajem i obecnością lub brakiem grup funkcyjnych. Zaprezentowane zależności obejmowały testy adsorpcji trzech barwników: żółcieni bezpośredniej 50, czerwieni kwasowej 18 oraz błękitu reaktywnego 21. W toku przeprowadzonych obliczeń dowiedziono najlepszego dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu Langmuira w przypadku adsorbentów posiadających grupy funkcyjne o charakterze słabo, średnio lub mocno zasadowym oraz korzystnej adsorpcji barwników na użytych sorbentach. Z kolei w przypadku sorbentów pozbawionych grup funkcyjnych najbardziej odpowiednim modelem do opisu stanu równowagi adsorpcyjnej był model Freundlicha. Doktorantka wnioskuje ponadto, że sorbenty pozbawione grup funkcyjnych charakteryzują się znacznie mniejszą pojemnością sorpcyjną w porównaniu do sorbentów z grupami funkcyjnymi, co dowodzi, że obecność grup funkcyjnych, ich zasadowość a także struktura materiału oraz rodzaj i budowa barwnika (wielkość i struktura, liczby chromoforów i auksochromów) wpływają na powinowactwo wymiennaczy jonowych do barwników.

Kolejno Doktorantka prezentuje rozważania nad analizą stanu równowagi adsorpcyjnej, w celu ustalenia optymalnych warunków procesu, umożliwiających uzyskanie wysokiej wydajności adsorpcji. Badania te uwzględniały ocenę szybkości ustalania się równowagi czyli aspekty kinetyczne. Interpretując wyniki badań Autorka wskazuje, że wartość q_t (ilość zaadsorbowanego

barwnika w jednostce czasu) wzrasta wraz ze wzrostem stężenia początkowego barwnika oraz czasu kontaktu adsorbentu z adsorbentem. Co istotne, czas kontaktu potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi wzrasta wraz ze wzrostem stężenia początkowego barwnika i jest krótszy w przypadku zastosowania jonitów posiadających grupy funkcyjne. Ponadto, w wyżej wymienionych przypadkach zasadowość grup funkcyjnych anionitów nie miała znaczącego wpływu na osiągnięcie stanu równowagi. Na kinetykę procesu sorpcji istotny wpływ miała również budowa i rozmiar cząsteczki barwnika, a także rodzaj szkieletu jonitu – proces sorpcji zachodził efektywniej, a stan równowagi ustalał się szybciej w przypadku jonitów poliakrylowych lub fenolowo-formaldehydowych, których szkielet cechuje się większą hydrofilowością i elastycznością, co sprzyja możliwościom tworzenia wiązań wodorowych i oddziaływaniom typu van der Waalsa pomiędzy adsorbentem a barwnikiem.

Wykorzystując modele pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu oraz model dyfuzji międzycząsteczkowej Doktorantka podjęła próbę opisu matematycznego prowadzonego procesu adsorpcji. Analiza przeprowadzonych obliczeń dowiodła, że dla większości testowanych układów adsorpcyjnych najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych uzyskano do modelu pseudo-drugiego rzędu – świadczą o tym nie tylko wysokie wartości współczynnika R^2 , ale również wartości $q_{e,exp}$, które są zbliżone do tych wyliczonych z równania modelu (q_e). Z kolei obliczone stałe szybkości k_2 maleją dla wszystkich badanych sorbentów wraz ze wzrostem stężenia barwnika w roztworze, co może sugerować chemiczną naturę adsorpcji. Obliczone przez Doktorantkę parametry kinetyczne z równania Webera-Morrisa mają dość wysokie wartości współczynników R^2 , co wskazuje, że dyfuzja wewnątrzcząstkowa odgrywa dość istotną rolę, natomiast nie jest etapem, który decyduje o szybkości całego procesu. Potwierdza to tym samym złożoność analizowanego procesu adsorpcji.

Kluczowym elementem przeprowadzonych prac eksperymentalnych była ocena wpływu obecności środków pomocniczych (surfaktantów i elektrolitów) na efektywność sorpcji barwników na wybranych wymienniczkach jonowych. W związku z tym, że oddziaływania między surfaktantem, elektrolitem i cząsteczkami barwnika w roztworze wodnym mają ogromne znaczenie w procesie uzdatniania i ponownego wykorzystania wody, w badaniach użyto powszechnie stosowane czynniki obniżające napięcie powierzchniowe (surfaktant Triton X100, dodecylosiarczan sodu – SDS) oraz chlorek sodu, siarczan(VI) sodu, węglan sodu i kwas octowy. Zebrane dane eksperymentalne pozwoliły na wyciągnięcie istotnych wniosków, że zmniejszenie ilości adsorbowanego barwnika na wybranych jonitach oraz referencyjnej próbce adsorbentu, wraz z rosnącym stężeniem soli (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaCl) w układzie, obserwowane w większości przypadków, może być spowodowane konkurencyjną sorpcją jonów siarczanowych(VI), węglanowych czy chlorkowych w porównaniu z anionową formą barwnika. Podobnie było w przypadku rosnącego stężenia SDSu oraz Tritonu X100 – Doktorantka tłumaczy to zmniejszeniem liczby dostępnych miejsc adsorpcji dla barwnika, które podstawiane są cząsteczkami surfaktantów. Z kolei zwiększenie wartości q_t w porównaniu z układami nie zawierającymi soli może być spowodowane tym, że obecność elektrolitów wpływa na wzrost agregacji barwnika na powierzchni sorbentu, a rozmiar tych skupisk rośnie wraz ze zwiększeniem się stężenia elektrolitu.

Jednym z ważniejszych czynników determinujących skuteczność adsorpcji barwników organicznych jest pH układu reakcyjnego, które wpływa na formę barwnika, charakter grup powierzchniowych sorbentów, stopień dysocjacji grup funkcyjnych anionitów, determinując tym samym naturę oddziaływań pomiędzy barwnikiem, a jonitem. W toku przeprowadzonych prac udowodniono, że zmiana wartości początkowego pH roztworu barwnika nie wpływa znacząco na proces jego sorpcji na użytych adsorbentach. Niewielki zmiany Doktorantka odnotowała

w przypadku adsorpcji błękitu reaktywnego 21 w zmiennym pH na dwóch sorbentach (polistyrenowym – średnio zasadowym i poliakrylowym – mocno zasadowym).

Niemniej ważny jest również aspekt ekonomiczny procesu adsorpcji i związana z tym możliwość wykorzystania sorbentów w kilku cyklach reakcyjnych. Ma to szczególne znaczenie rozpatrując jego zastosowanie przemysłowe. Regenerację, o której mowa, Autorka wykonała stosując wybrane eluenty takie jak 1M NaOH, 1M HCl, 1M NaCl, 50% CH₃OH, a także ich mieszaniny. Przeprowadzona seria eksperymentów pozwoliła na stwierdzenie, że we wszystkich analizowanych przypadkach zastosowanie roztworów metanolowych powoduje zdecydowanie lepszą wydajność desorpcji, co z kolei pozwala twierdzić, że mechanizm sorpcji wybranych barwników jest złożony i zachodzi nie tylko na drodze wymiany jonowej, ale również na skutek adsorpcji fizycznej.

Analiza wyników badań pozwoliła Doktorantce podjąć próbę zdefiniowania mechanizmu sorpcji wybranych barwników na wytypowanych do badań sorbentach. W rozważaniach nad procesem adsorpcji jest to zawsze najtrudniejszy etap badań, ponieważ natura oddziaływań na granicy faz adsorbent/adsorbat może być bardzo zróżnicowana – od oddziaływań elektrostatycznych, fizycznych po chemiczne czy wymianę jonową. Opierając się o wyznaczone pojemności sorpcyjne badanych materiałów Autorka stwierdza, że proces wiązania barwnika przez aniony zależy w dużej mierze od budowy chemicznej samego barwnika, rodzaju i liczby grup chromoforowych czy auksochromowych, a także od budowy i rodzaju adsorbentów wykorzystanych w procesie sorpcji. Analizując możliwy mechanizm adsorpcji barwników na anionitach Doktorantka podkreśla, że może on być związany z tworzeniem się pary jonowej pomiędzy grupami funkcyjnymi wymienniczy anionowego, a grupami sulfonowymi barwnika, intensywnymi oddziaływaniami typu van der Waalsa lub tworzeniem wiązań wodorowych. Wsparciem tego etapu badań była analiza ATR-FTIR barwników oraz wybranych anionitów przed i po procesie sorpcji. Niestety interpretacja zaprezentowanych w pracy widm pozostawia pewien niedosyt – nie uwypuklono w opisie obecności pasm charakterystycznych dla barwników na widmach adsorbentów po procesie adsorpcji. Dodatkowym uzupełnieniem analizy byłyby widma adsorbentów po procesie regeneracji, które po dogłębnej analizie, pomogłyby w interpretacji oddziaływań na granicy adsorbent/adsorbat i potwierdziłyby wyniki testów desorpcji. Obok wyników analizy ATR-FTIR, Doktorantka prezentuje także analizę fizykochemiczną wybranych sorbentów przed i po procesie sorpcji przeprowadzoną z użyciem mikroskopii SEM i spektroskopii XPS, które pozwoliły na zobrazowanie fragmentów struktury anionitów, potwierdzając ich unikalną morfologię oraz obecność charakterystycznych grup funkcyjnych.

Biorąc pod uwagę fakt, że technologiczne procesy wymiany jonowej prowadzone są metodą dynamiczną, utylitarnym etapem prac badawczych było przeprowadzenie analizy usuwania wybranych barwników w układzie kolumnowym. Spodziewanym było uzyskanie masowych i objętościowych współczynników podziału oraz roboczych pojemności jonowymiennych badanych układów, które wskażą na możliwość zastosowania analizowanych wymienniczy jonowych w procesie technologicznym. W toku przeprowadzonych prac Doktorantka udowodniła, że anionit poliakrylowy mocno zasadowy wykazuje znacznie większą skuteczność w procesie usuwania analizowanych barwników z roztworów wodnych metodą dynamiczną w porównaniu do pozostałych sorbentów. Z kolei najmniejszą pojemność jonowymienną odnotowano dla sorbentów pozbawionych grup funkcyjnych. Potwierdzono tym samym zróżnicowane powinowactwo analizowanych barwników do użytych w badaniach wymienniczy jonowych.

Prace eksperymentalne Doktorantka zwieńczyła testami dekoloryzacji modelowych ścieków, co ma istotne znaczenie aplikacyjne, zwłaszcza rozważając realne wykorzystanie jonitów

w przemysłowych instalacjach oczyszczania ścieków zawierających barwniki. Ze względu na uzyskane wcześniej dane eksperymentalne do tego etapu badań wytypowano najbardziej obiecujący wymienniacz jonowy tj. anionit poliakrylowy mocno zasadowy. Przeprowadzone testy na układzie ścieków modelowych zawierających barwniki kwasowy i reaktywny, a także substancje pomocnicze, potwierdziły potencjał wspomnianego wymienniacza jonowego i wskazały na możliwość jego technologicznego wykorzystania.

Należy podkreślić, że przedstawione w rozprawie badania są bardzo istotne nie tylko z naukowego, ale także z praktycznego punktu widzenia zwłaszcza, że jak do tej pory wpływ obecności substancji dodatkowych na pojemność sorpcyjną wymienniaczy jonowych nie został obszernie zaprezentowany w literaturze naukowej, zwłaszcza rozpatrując usuwanie barwników organicznych w układzie kolumnowym. Tym samym, rozważania nad wykorzystaniem wymienniaczy jonowych w procesie adsorpcji barwników organicznych w układzie dynamicznym, wsparte opisem matematycznym i analizą mechanizmu oddziaływania na granicy adsorbent/adsorbat, sprzyjają projektowaniu innowacyjnych rozwiązań dla szeroko rozumianych technik separacji dedykowanych do zastosowania w ochronie środowiska naturalnego. Podsumowując ostatecznie tę część dysertacji stwierdzam, że cele postawione przez Doktorantkę zostały osiągnięte, a do najważniejszych zaliczyć należy:

- wykazanie, że sorbenty pozbawione grup funkcyjnych charakteryzują się znacznie mniejszą pojemnością sorpcyjną w porównaniu do sorbentów z grupami funkcyjnymi, co dowodzi, że ich obecność i zasadowy charakter, a także struktura materiału oraz rodzaj barwnika wpływają na powinowactwo żywic do barwników;
- wykazanie, że zmniejszenie ilości adsorbowanego barwnika na wybranych jonitach oraz referencyjnej próbce adsorbentu, wraz z rosnącym stężeniem substancji pomocniczych w układzie, może być spowodowane konkurencyjną sorpcją ich jonów na centrach aktywnych w porównaniu z anionową formą barwnika;
- wykazanie, że proces wiązania barwnika przez anionity zależy w dużej mierze od budowy chemicznej samego barwnika, rodzaju i liczby grup chromoforowych czy auksochromowych, a także od budowy i rodzaju adsorbentów wykorzystanych w procesie sorpcji;
- wykazanie unikalnych właściwości anionitu poliakrylowego (IRA958), jako najskuteczniejszego spośród przeanalizowanych, w procesie usuwania barwników organicznych z roztworów wodnych metodą dynamiczną, wskazując możliwość jego technologicznego wykorzystania.

Zaprezentowane w pracy osiągnięcia Doktorantka szczegółowo podsumowała, wskazując ich wartość merytoryczną, a także potencjał aplikacyjny.

Oceniając aktywność naukową Doktorantki należy wspomnieć, że jest ona bardzo dobra, zwłaszcza biorąc pod uwagę etap Jej kariery naukowej. Pani mgr Ewelina Polska-Adach jest współautorem łącznie 8 publikacji naukowych indeksowanych przez *Thomson Reuters Journal Citation Reports* (w tym 7 związanych bezpośrednio z tematyką pracy), których sumaryczny *Impact Factor* wynosi ponad 22, a liczba $P_{MEIN}=575$. Doktorantka jest także współautorem 12 rozdziałów w monografiach i materiałach konferencyjnych oraz brała udział w 9 konferencjach o zasięgu krajowym oraz 7 o zasięgu międzynarodowym.

Z obowiązku recenzenta pozwolę sobie wskazać kilka kwestii dyskusyjnych. Ogólnie dysertacja doktorska została zredagowana poprawnie a jej szata graficzna jest godna pochwały, niemniej jednak Autorka nie uniknęła błędów edytorskich, stylistycznych czy niefortunnych sformułowań – kilka z nich prezentuję poniżej:

- błędy edytorskie: str. 33 „golony” zamiast „glony”; str. 35 „mogą być stosowana”; str. 36 „stosowana w procesie usuwania”; str. 48 „wpływ na proce adsorpcja”; str. 50 „adsorpcyj”; str. 62 „Tabela 9. Podziału”; str. 115 „sorbenty pozbarwione”; str. 116 „soropcji”; str. 121 „parematry”; str. 155 „elektorlity”; str. 162 „desorocji”; str. 187 „sorcji” oraz „soprcji”; str. 203 „matanol” itp.
- niefortunne sformułowania: str. 25 „wartości substancji niebezpiecznych”; str. 32 „Zakłady przemysłowe generujące ścieki zawierające barwniki, są trudne do oczyszczenia..”; str. 41 „procent usuwalności”; str. 44 „spektroskopia FTIR potwierdziła”; str. 45 i 57 „wyniki wykazały”; str. 45 „entalpia jest endotermiczna”; str. 47 „Właściwości tych materiałów zależą w dużej mierze od rodzaju materiału...”; str. 48 „rozwój powierzchni”; str. 50 „nieszkodliwy do środowiska”; str. 51 „termodynamika wykazała”; str. 116 i 117 „wysokiej przypadności badanych anionitów”; str. 118 „wzrasta liczba barwnika”.
- w pracy brakuje rysunku nr 5;
- str. 47 „Gliny są drobnymi cząsteczkami...” pisząc o fizycznym wymiarze ziaren gliny należy mówić o cząstkach; to samo str. 49 „agregacja cząsteczek” i str. 50 „Diatomit jest to drobnocząsteczkowa skała osadowa..”;
- na str. 77 jest inna czcionka;
- po skrócie „min” nie należy pisać „.”;
- na str. 142 brakuje indeksów dolnych we wzorach związków chemicznych.

Poniżej pozwolę sobie zaprezentować natomiast kwestie do dyskusji podczas publicznej obrony:

- nie podlega wątpliwości, że tematyka rozprawy jest interesująca z naukowego, jak i praktycznego punktu widzenia, a zakres przeprowadzonych prac eksperymentalnych bardzo obszerny – czy mogę jednak prosić o wskazanie najbardziej korzystnego, pod kątem skuteczności oczyszczania układu? Czy w perspektywie dalszych badań jest coś jeszcze do poprawy?
- analizowany proces adsorpcji jest złożony i zależy od wielu czynników – Doktorantka wskazuje możliwe oddziaływania na granicy adsorbent/adsorbat, w tym na podstawie obliczonych stałych szybkości k_2 sugeruje chemiczną naturę adsorpcji. Czy mogę prosić o skonfrontowanie tej tezy z wynikami testów desorpcji (regeneracji)?
- czy analizowano wpływ pH na strukturę barwników tj. czy wykreślano widma UV-Vis i weryfikowano jak zmienia się λ_{\max} ?
- jakie są alternatywne możliwości wykorzystania zużytych wymienniczy jonowych, w sytuacji kiedy nie da się ich zregenerować po procesie adsorpcji zanieczyszczeń barwnych?
- jakie są zalety, a może wady, metody dynamicznej w stosunku do statycznej, zwłaszcza biorąc pod uwagę kontrolę parametrów procesu adsorpcji?

Oceniając zamieszczone w pracy résumé, jak i opublikowane prace, trudno nie ocenić aktywności naukowej Doktorantki jako bardzo dobrej. Sposób zaplanowania eksperymentów, zrealizowanie oryginalnych badań i ich zakres, interpretacja uzyskanych wyników połączona z wnikliwą i rzeczową analizą, świadczą o wysokich kompetencjach naukowo-badawczych Autorki rozprawy i są dowodem Jej przygotowania merytorycznego do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Na podstawie oceny rozprawy doktorskiej nt. *„Zastosowanie sorbentów różnego typu w procesie usuwania barwników kwasowych, reaktywnych i bezpośrednich z roztworów wodnych i ścieków”*, autorstwa Pani mgr Eweliny Polskiej-Adach, oraz zawartej w dysertacji aktywności naukowej jednoznacznie stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim i **wniosuję do Rady Instytutu Nauk Chemicznych**

Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o przyjęcie rozprawy i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę aktualność podjętej tematyki badawczej, zakres prac eksperymentalnych, jakość wniosków i ich wkład w istniejący stan wiedzy, **wnioskuję ponadto o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Eweliny Polskiej-Adach.** Uzasadniając ten wniosek, chciałbym zwrócić szczególną uwagę na ambitne podejście Autorki do analizy podjętego problemu badawczego. **Tematyka związana z metodami adsorpcyjnymi usuwania substancji barwnych na różnego rodzaju sorbentach jest dość obszernie zaprezentowana w literaturze, więc wpisanie się w ten nurt badań, a dodatkowo zaproponowanie oryginalnego rozwiązania i opublikowanie wyników prac eksperymentalnych w renomowanych czasopismach, w moim odczuciu, wydaje się być istotnym osiągnięciem.** Warto nadmienić, że zrealizowane prace eksperymentalne mają interdyscyplinarny charakter, co potwierdza ich znaczenie dla rozwoju dyscypliny naukowej reprezentowanej przez mgr Ewelinę Polską-Adach. Dodatkowo, uzyskane zależności eksperymentalne, w zakresie analizy przebiegu procesu adsorpcji barwników organicznych na jonitach, realizowanego w układzie dynamicznym, wsparte matematycznym opisem oraz zdefiniowaniem mechanizmu oddziaływania na granicy adsorbent/adsorbat, są wartościowym uzupełnieniem istniejącego stanu wiedzy i mogą być platformą do dalszych prac nad udoskonalaniem tego typu rozwiązań dla technologii oczyszczania wód, co ma niezwykle istotne znaczenie praktyczne. Ten element rozprawy uważam za bardzo nowatorski i użyteczny, wskazujący ponadto na istotny potencjał aplikacyjny proponowanego rozwiązania.

Filip Ciesielch