

**Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Pauli Bugajskiej
pt. „Wpływ modyfikacji biomasy lignocelulozowej na efektywność sorpcji
barwników anionowych i kationowych”**

1. Podstawa formalna recenzji

Recenzja rozprawy doktorskiej przygotowana została na podstawie pisma Dziekana Wydziału Nauk o Środowisku Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie dr hab. inż. Ewy Paturej, prof. UWM, z dnia 21.05.2018 r. znak NoŚ-DZ.53.3.2018, informującego o powołaniu mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Pauli Bugajskiej oraz na podstawie umowy o dzieło nr 3/18.000.001/2018.

2. Ocena celowości podjęcia tematu

Tematyka pracy dotyczy ważnego, aktualnego i nie do końca rozwiązanego problemu efektywnego usuwania barwników ze ścieków pochodzących z przemysłu włókienniczego. Skład ilościowo-jakościowy powstających ścieków zależy od rodzaju i formy barwionego materiału, metody barwienia oraz intensywności wybarwienia. Znaczący ładunek zanieczyszczeń z tego procesu pochodzi z bielenia i farbowania. Zmieniające się przepisy prawne zaostrzają wymagania ilości zanieczyszczeń odprowadzanych do środowiska naturalnego. Zgodnie z nowym Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800) obniżono wartości progowe wielu wskaźników. W związku z tym oczyszczanie ścieków w tym ścieków z przemysłu włókienniczego nastrocza wiele problemów dla technologów i eksploatorów oczyszczalni ścieków. Różnorodność stosowanych obecnie barwników w przemyśle włókienniczym i ciągłe zmiany w technologii produkcji utrudniają opracowanie prostej, uniwersalnej, a jednocześnie efektywnej i ekonomicznej metody usuwania barwników ze ścieków. Stwarza to konieczność poszukiwania nowych, innowacyjnych metod umożliwiających wysokoefektywne usuwanie niebezpiecznych substancji barwnych. Sorpcja uważana jest za jedną z bardziej skutecznych, ekonomicznych i przyjaznych dla środowiska metod usuwania zanieczyszczeń ze ścieków. Proces sorpcji opiera

się głównie na odpowiednim doborze sorbentu. Coraz większym zainteresowaniem wielu ośrodków naukowych na całym świecie cieszą się tanie sorbenty pochodzenia naturalnego, głównie odpady w rolnictwie lub różnych gałęziach przemysłu. Zastosowanie tej grupy sorbentów do oczyszczania ścieków z przemysłu włókienniczego nie jest dokładnie rozpoznane dlatego uzasadnione są badania w tym zakresie. Dużą nadzieję wiąże się z zastosowaniem zmodyfikowanych sorbentów naturalnych, które stanowią innowacyjną alternatywę do tradycyjnych sorbentów komercyjnych. Do takich sorbentów zalicza się szeroko dostępne i tanie trociny bukowe, które są materiałem podatnym na modyfikacje. Zastosowanie modyfikacji chemicznej, polegającej na wprowadzeniu grup aminowych do struktury trocin bukowych może znacznie zwiększyć ich zdolności sorpcyjne względem barwników. W rozprawie podjęto próbę określenia wpływu modyfikacji biomasy lignocelulozowej na efektywność sorpcji wybranych barwników anionowych i kationowych. Badania przeprowadzono w warunkach statycznych i przepływowych. Przeanalizowano wpływ warunków modyfikacji sorbentu (pH modyfikacji), dawki czynnika aminującego i substancji aktywującej, pH sorpcji barwników oraz czasu równowagi reakcji i wyznaczono maksymalne pojemności sorpcyjne testowanych sorbentów względem wybranych barwników. Najefektywniejszy sorbent względem barwników anionowych wytypowany na podstawie badań statycznych zastosowano w warunkach przepływowych w reaktorze *air-lift* i reaktorze kolumnowym. Analizowane w niniejszej rozprawie zagadnienia należy uznać za aktualne, dające podstawy merytoryczne i eksperymentalne wykorzystania nowej grupy zmodyfikowanych materiałów pochodzenia naturalnego do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków barwnych. Uważam, że prezentowane w pracy doktorskiej wyniki badań wpisują się w obszar inżynierii środowiska, mają znaczenie praktyczne oraz wnoszą nowe elementy wiedzy dotyczącej wpływu modyfikacji biomasy lignocelulozowej na efektywność sorpcji barwników anionowych i kationowych.

3. Analiza i ocena pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Pauli Bugajskiej liczy 128 stron i składa się ze spisu treści, wykazu skrótów, 8 rozdziałów, w tym wstęp, przegląd literatury, cel, hipotezy i zakres pracy oraz 3 rozdziały poświęcone części badawczej. Rozprawę zakończono podsumowaniem i wnioskami oraz bibliografią. W pracy nie zamieszczono streszczenia w języku polskim i angielskim.

Pierwsza część składowa pracy tj. przegląd literatury rozpoczyna się od rozdziału zatytułowanego *Wprowadzenie*. Jest to krótki rozdział, w którym Autorka wprowadza czytelnika w zagadnienia podejmowanego tematu i uzasadnia celowość podjęcia badań. Wstęp do problematyki związanej z efektywnym oczyszczaniem ścieków barwnych pochodzących z przemysłu włókienniczego świadczy o dużej wiedzy Doktorantki i doskonałym rozeznaniu w zagadnieniach związanych z rodzajami sorbentów stosowanymi do usuwania barwników ze ścieków. Autorka szczególną uwagę zwraca na sorbenty pochodzenia naturalnego, bazujące na odpadach z przemysłu rolno-spożywczego i możliwość ich modyfikacji poprawiającej zdolności sorpcyjne. Do takich sorbentów należą trociny bukowe, które po modyfikacji polegającej na aminowaniu polisacharydów zawartych w trocinach uzyskują budowę zbliżoną

do chitozanu charakteryzującego się wysoką efektywnością usuwania barwników. Autorka uważa, że efektywność sorpcyjna trocin bukowych zależy od warunków i sposobu przeprowadzania procesu aminacji dlatego zaproponowała opracowanie taniej i wydajnej metody aminowania trocin w celu usuwania barwników ze ścieków.

Rozdział 2 zatytułowany *Część teoretyczna* obejmuje szczegółowy i wyczerpujący opis doniesień literaturowych związany z tematyką pracy doktorskiej. Rozdział ten składa się z czterech podrozdziałów: 2.1. *Barwniki – produkcja, klasyfikacja, wpływ na środowisko*, 2.2. *Metody oczyszczania ścieków barwnych*, 2.3. *Sorbenty*, 2.4. *Sposoby modyfikacji sorbentów pochodzenia naturalnego*. Na podkreślenie zasługuje szczegółowy i aktualny przegląd literatury obejmujący 289 pozycji literaturowych, w tym ponad 34% stanowią artykuły i książki wydane po 2010 roku. W podrozdziale 2.1 Autorka w sposób logiczny uporządkowała wiedzę dotyczącą właściwości barwników i ich zastosowania w wielu gałęziach przemysłu. Następnie omówiła kryteria klasyfikacji barwników, scharakteryzowała ich typy chemiczne, przeznaczenie, metody aplikacji oraz opisała negatywny wpływ barwników na środowisko. W podrozdziale 2.2. Doktorantka wprowadziła czytelnika w tematykę metod oczyszczania ścieków zaczynając o procesów biologicznych (2.2.1.). Procesy te stosuje się w ochronie środowiska od wielu lat jednak nie zawsze są one wystarczająco skuteczne ponieważ barwniki ze względu na złożoną strukturę chemiczną są trudno biodegradowalne i często toksyczne dla mikroorganizmów. Omawiając metody biologiczne Doktorantka opisała zastosowanie biodegradacji tlenowej i beztlenowej do oczyszczania ścieków włókienniczych. W Polsce tlenowe metody biologiczne wykorzystuje się do oczyszczania około 15% wytwarzanych w ciągu roku barwnych ścieków z przemysłu włókienniczego. Wydajność metod tlenowych uzależniona jest od stężenia barwników w ściekach, natężenia przepływu, czasu zatrzymania oraz parametrów technologicznych procesu. W podrozdziale 2.2.2. scharakteryzowano metody fizyczne i fizykochemiczne wykorzystywane do usuwania barwników. Autorka opisała koagulację oraz elektrokoagulację, procesy membranowe i adsorpcję. Dość obszernie scharakteryzowała procesy utleniania (AOPs) ponieważ coraz częściej do oczyszczania ścieków zawierających barwniki stosuje się metody pogłębionego utleniania AOP, wykorzystujące wysoki potencjał utleniający rodników hydroksylowych powstających w środowisku reakcji. Doktorantka zwraca uwagę, że każda z opisanych metod ma swoje zalety ale również wady, które ograniczają ich możliwości aplikacyjne. Efektywność przedstawionych metod zależy od wielu parametrów, a nadrzędnym kryterium zastosowania ich do oczyszczania ścieków barwnych jest nie tylko znaczące zmniejszenie stężenia zanieczyszczeń, ale także aspekt ekonomiczny procesu. Kontynuacja tematyki sorpcji znajduje się w podrozdziale 2.3., w którym opisano sorbenty wykorzystywane do usuwania barwników. W pierwszej kolejności scharakteryzowano węgiel aktywny jednak większą uwagę poświęcono sorbentom pochodzenia naturalnego, które cieszą się coraz większym zainteresowaniem. Wynika to z faktu, że dąży się do pozyskania materiałów korzystnych pod względem ekonomicznym oraz efektywnych w usuwaniu barwników i nie generujących kolejnych zanieczyszczeń. Adsorbenty pochodzenia naturalnego są innowacyjnym i nie do końca scharakteryzowanym materiałem. Ten podrozdział Doktorantka zakończyła szczegółową charakterystyką trocin oraz omówieniem sposobów modyfikacji sorbentów pochodzenia naturalnego. Celowość przybliżenia tych zagadnień jest słuszna ponieważ w części badawczej

Doktorantka analizuje wpływ modyfikacji trocin bukowych na efektywność sorpcji barwników anionowych i kationowych. Autorka wyjaśnia, że podstawowym czynnikiem, mającym wpływ na występowanie i wydajność procesu sorpcji jest specyficzna budowa chemiczna trocin tj. obecność celulozy, hemicelulozy, ligniny, a także białka, skrobi i garbników. Występowanie grup hydroksylowych oraz aldehydowych w strukturze chemicznej trocin umożliwia wiązanie zanieczyszczeń takich jak np. barwniki. Dodatkową zaletą trocin jest duża podatność na modyfikacje, prowadzącą do zwiększenia zdolności sorpcyjnych. Zagadnienie modyfikacji sorbentów naturalnych Doktorantka kontynuuje w podrozdziale 2.4., w którym omawia środki modyfikujące, ze szczególnym uwzględnieniem epichlorohydryny wykorzystywanej w części badawczej do modyfikacji trocin bukowych.

Cały rozdział drugi *Część teoretyczna* jest dobrze skonstruowany. Na podstawie przeglądu literatury wskazano obszary wiedzy, które wymagają szczegółowego rozpoznania i na tej podstawie sformułowano problemy i hipotezy badawcze. Autorka postawiła sobie za zadanie modyfikację wybranego sorbentu naturalnego w celu efektywnego usuwania popularnych w przemyśle włókienniczym barwników. Adsorbenty pochodzenia naturalnego są nadal innowacyjnym i nie do końca poznanym materiałem dlatego przedłożona do recenzji praca uzupełnia wiedzę dotyczącą możliwości modyfikacji biomasy lignocelulozowej oraz wpływu warunków i sposobu modyfikacji na efektywność aminacji.

W rozdziale trzecim Doktorantka sformułowała cel i hipotezy, które konsekwentnie udowadniała w swojej rozprawie oraz wskazała zakres pracy.

Celem pracy była *ocena wpływu modyfikacji biomasy lignocelulozowej poprzez wprowadzenie grup aminowych na efektywność sorpcji barwników*.

Sformułowane zostały dwie hipotezy badawcze:

1. *Właściwości sorpcyjne trocin względem barwników zależą od rodzaju czynnika modyfikującego i warunków modyfikacji.*
2. *Wprowadzenie grup aminowych do struktury chemicznej biomasy lignocelulozowej wpływa na wzrost efektywności sorpcji barwników.*

Tezy i cel pracy są jasno sformułowane i uzasadnione nie tylko przesłankami naukowymi ale odpowiadają współczesnemu zapotrzebowaniu na innowacyjne i tanie rozwiązania umożliwiające coraz bardziej efektywne oczyszczanie ścieków barwnych.

W sposób przejrzysty i czytelny jest przygotowany rozdział czwarty zatytułowany *Metodyka badań*. Zaplanowane badania są bardzo szczegółowe i układają się w logiczną całość, obejmują analizy prowadzone w warunkach statycznych oraz weryfikację otrzymanych wyników w warunkach przepływowych. Część pierwsza pracy dotyczyła ustalenia warunków:

- modyfikacji sorbentu (pH modyfikacji),
- dawki czynnika aminującego i substancji aktywującej (epichlorohydryny),
- pH sorpcji barwników anionowych i kationowych,
- czasu równowagi reakcji,
- maksymalnych pojemności sorpcyjnych testowanych sorbentów w oparciu o równania izoterm adsorpcji Freundlicha, Langmuira oraz podwójnego równania Langmuira.

Materiałem badawczym były trociny oraz wybranie barwniki anionowe i kationowe. Testowano następujące trociny bukowe:

- niemodyfikowane (TR),

- poddane działaniu H_2SO_4 i $NaOH$ (TR-KZ),
- poddane działaniu H_2SO_4 i $NaOH$, a następnie aktywowane za pomocą epichlorohydryny (TR-KZ-ECH),
- poddane działaniu H_2SO_4 i $NaOH$, a następnie aminowane za pomocą amoniaku (TR-KZ-AM),
- poddane działaniu H_2SO_4 i $NaOH$, aktywowane epichlorohydryną, a następnie aminowane (TR-KZ-ECH-AM).

W badaniach zastosowano powszechnie wykorzystywane w przemyśle włókienniczym barwniki anionowe (Reactive Black 5 i Reactive Yellow 84) oraz barwniki kationowe (Basic Violet 10 i Basic Red 46).

W części drugiej badań przeprowadzono weryfikację wyników otrzymanych w warunkach statycznych. W badaniach nad sorpcją w warunkach przepływowych zastosowano dwa reaktory: pętlicowy (*air-lift*) i kolumnowy z wypełnieniem nieruchomym. Eksperymenty prowadzono dla wybranego barwnika anionowego przy stałej dawce sorbentu i dwóch natężeniach przepływu oraz stężeniach roztworu dopływającego barwnika. Wykorzystując modele matematyczne Thomasa, Yoon – Nelsona oraz Adams – Boharta obliczono stałe oraz pojemności sorpcyjne sorbentów lignocelulozowych.

Badania laboratoryjne były prowadzona przez Doktorantkę wnikliwie, ze znajomością obowiązujących procedur analitycznych. Zastosowane w pracy metody są nowoczesne i kompleksowe, a ich wykonanie nie budzi zastrzeżeń.

W rozdziale piątym Doktorantka prezentuje wyniki przeprowadzonych badań. Forma prezentacji jest bardzo uporządkowana, opis wyników jasny i logiczny. Zawarte w niej wykresy jednoznacznie wyjaśniają otrzymane zależności. Uzyskane wyniki dobrze dokumentują złożony charakter zagadnień stanowiący przedmiot rozprawy. Jednak przy tak obszernych badaniach i dużej liczbie otrzymanych wyników bardzo cenne dla czytelnika byłyby krótkie podsumowania rezultatów po poszczególnych seriach badań. Zaakcentowanie wytypowanych do dalszych badań pH aktywacji trocin, dawki epichlorohydryny i amoniaku na efektywność sorpcji barwników pozwoliłoby na usystematyzowanie najważniejszych wyników badań. Doktorantka omówiła wyniki badań wpływu warunków modyfikacji produktów lignocelulozowych na efektywność sorpcji barwników, ustaliła warunki sorpcji barwników na sorbentach lignocelulozowych oraz przeprowadziła weryfikację otrzymanych wyników w warunkach przepływowych. W pierwszej kolejności zastosowano H_2SO_4 i $NaOH$ w celu usunięcia substancji przeszkadzających, odsłonięcia grup funkcyjnych odpowiedzialnych za sorpcję oraz rozluźnienia struktury sorbentu, co ułatwiło wnikanie sorbatu. Następnie przeprowadzono modyfikację sorbentów polegającą na aktywowaniu trocin a następnie ich aminacji, która wpłynęła na zwiększenie efektywności sorpcji barwników anionowych. Wykazano, że właściwości sorpcyjne trocin względem barwników w dużym stopniu zależą od rodzaju zastosowanych czynników modyfikujących. Największą efektywność usuwania barwników anionowych w warunkach statycznych wykazały trociny aktywowane epichlorohydryną, a następnie aminowane (TR-KZ-ECH-AM). Wysoką skuteczność tego zmodyfikowanego sorbentu w oczyszczaniu roztworów barwnych potwierdziły badania w warunkach przepływowych w reaktorze *air-lift*. Na podstawie otrzymanych wyników Doktorantka mogłaby już zaproponować praktyczne zastosowanie zmodyfikowanych trocin do

usuwania barwników anionowych i przygotować propozycję dla oczyszczalni ścieków, do których dopływają ścieki barwne.

W rozdziale 6 Doktorantka przeprowadziła dyskusję otrzymanych wyników. Moim zdaniem informacje na stronie 96 oraz częściowo na 97 powinny być zamieszczone w podsumowaniu. Ze względu na nowatorskie elementy rozprawy doktorskiej dyskusja opiera się na kilkunastu pozycjach literaturowych. Zakończenie części badawczej stanowi rozdział 7 *Podsumowanie i wnioski*, w którym Doktorantka opisała najistotniejsze osiągnięcia pracy oraz sformułowała 5 wniosków jednak nie zamieściła ich zgodnie z przyjętym schematem na końcu rozdziału ale po poszczególnych fragmentach podsumowania. Moim zdaniem utrudnia to czytelnikowi usystematyzowanie konkluzji wynikających z badań. Wnioski są zgodne z tezami pracy i świadczą o realizacji badań w pełnym zakresie w stosunku do zaplanowanych prac.

4. Uwagi redakcyjne

Praca jest starannie przygotowana pod względem redakcyjnym chociaż są drobne błędy edycyjne. Na podkreślenie zasługuje bardzo dobra prezentacja wyników badań zilustrowana licznymi wykresami różnych zależności oraz starannie opracowanymi tabelami.

5. Uwagi szczegółowe

1. Czy rekomendowane w pracy zastosowanie zmodyfikowanych sorbentów można ocenić z punktu widzenia konkretnych korzyści finansowych oraz czy jest możliwe ich zastosowanie w oczyszczalniach ścieków, do których dopływają ścieki barwne?
2. W podrozdziale 4.1.3. jako czynniki modyfikujące Autorka wymienia dwa związki: epochlorohydrynę oraz wodny roztwór amoniaku natomiast w rozdziale 4.2. na rys. 3. oraz w opisie wyników badań stosuje określenie modyfikacji kwasem siarkowym (VI) i wodorotlenkiem sodu. Jednocześnie w podrozdziale 4.2.3. wyjaśnia, że „w celu usunięcia substancji mineralnych produkt lignocelulozowy został poddany reakcji” z H_2SO_4 i NaOH. Proszę o wyjaśnienie stosowanego nazewnictwa procesów.
3. Brak konsekwencji w nazewnictwie procedur badawczych występuje również rozdziale 4. „Metodyka badań”, w którym Autorka wyjaśnia, że badania przeprowadzono w trzech etapach. W pierwszym etapie badań ustalono warunki modyfikacji trocin, w drugim dla wszystkich testowanych sorbentów ustalono najkorzystniejsze warunki procesu sorpcji oraz wyznaczono maksymalne pojemności sorpcyjne sorbentów, w trzecim prowadzono badania w warunkach przepływowych z wykorzystaniem reaktora *air-lift* i reaktora kolumnowego. W podrozdziale 4.2.8. „Ustalenie warunków modyfikacji produktów lignocelulozowych” badania podzielono na sześć etapów (I-VI). W celu czytelnego opisu metodyki badań należy uporządkować opis procesów.
4. W podrozdziałach 4.4.10.1. oraz 4.4.10.2. nie wyjaśniono jak przygotowano i aplikowano sorbent do reaktora typu *air-lift* oraz reaktora kolumnowego.
5. W opisie procedury badawczej dla kompletności wyników przedstawia się reprezentatywność próbki czego nie omówiono w pracy, nie wskazano również w ilu powtórzeniach prowadzono poszczególne eksperymenty tj. badania dotyczące ustalenia

warunków modyfikacji produktów lignocelulozowych (pH aktywacji, dawka czynnika aktywującego) oraz ustalenia warunków sorpcji barwników na sorbentach.

6. Proszę wyjaśnić dlaczego w podrozdziale 5.2.6. Badania nad sorpcją w warunkach przepływowych zastosowano stężenia barwnika Reactive Black 5 równe 10 i 50 mg/dm³ jeżeli wcześniejsze badania prowadzono dla barwników anionowych o stężeniu 100 mg/dm³.
7. W podsumowaniu na str. 107 błędnie zastosowano oznaczenia sorbentów tj. omówiono sorbenty TR-ECH-AM oraz TR-AM, takie oznaczenia nie występują w wykazie skrótów i metodyce badań.

6. Podsumowanie

Reasumując merytoryczną ocenę rozprawy stwierdzam, że Pani mgr inż. Paula Bugaj zaplanowała i przeprowadziła kompleksowe badania, które mają zarówno charakter naukowy, praktyczny jak i poznawczy. Tezy pracy zostały określone prawidłowo i wynikające z nich założenia osiągnięto w trakcie realizacji pracy. Rozprawa zawiera materiał badawczy, który wymagał znacznego zaangażowania Doktorantki zarówno podczas opracowania literaturowego jak i opanowania technik laboratoryjnych. Doktorantka wykazała więc umiejętność samodzielnego prowadzenia badań i interpretacji wyników. Rezultaty badań w sposób znaczący poszerzają wiedzę dotyczącą efektywnego oczyszczania ścieków barwnych. Za niezwykle wartościowy walor rozprawy należy uznać nowatorskie badania dotyczące wpływu aminacji produktów lignocelulozowych na zdolności sorpcyjne barwników anionowych i kationowych.

WNIOSEK KOŃCOWY

Przedłożona do oceny praca Pani mgr inż. Pauli Bugajskiej pt. „*Wpływ modyfikacji biomasy lignocelulozowej na efektywność sorpcji barwników anionowych i kationowych*” stanowi znaczące, wartościowe osiągnięcia Autorki i wnosi oryginalny wkład do rozwoju wiedzy o innowacyjnym zastosowaniu naturalnych sorbentów do oczyszczania ścieków barwnych.

Rozprawa spełnia w mojej ocenie wymagania stawiane rozprawom doktorskim zawarte w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 z późniejszymi zmianami, o stopniach naukowych, tytule naukowym oraz stopniach i tytułach z zakresie sztuki (jedn. Tekst Dz. U. Nr 84 poz. 455 (2011)). Wobec powyższego wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Pauli Bugajskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Częstochowa, 14.06.2018 r.