

Dr hab. inż. Iwona Skoczko  
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska  
Politechnika Białostocka  
15-351 Białystok, ul. Wiejska 45E  
Tel 797995985, e-mail: [i.skoczko@pb.edu.pl](mailto:i.skoczko@pb.edu.pl)

Białystok dn. 5.06.2018

## **RECENZJA**

### **ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**Mgr inż. Pauli Bugajskiej**

**nt. *Wpływ modyfikacji biomasy lignocelulozowej na efektywność sorpcji barwników anionowych i kationowych.***

**Promotor pracy dr hab. inż. Urszula Filipkowska prof. UWM**

**Promotor pomocniczy: dr inż. Tomasz Józwiak**

#### **1. Podstawa recenzji**

Recenzję opracowano na podstawie pisma nr WNoŚ – DZ. 53.4.2018 Pani dr hab. inż. Ewy Paturej prof. UWM Dziekana Wydziału Nauk o Środowisku Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie oraz na podstawie decyzji Rady Wydziału Nauk o Środowisku Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie powołującej mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauli Bugajskiej.

#### **2. Przedmiot i zakres rozprawy**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Pauli Bugajskiej nt. „**Wpływ modyfikacji biomasy lignocelulozowej na efektywność sorpcji barwników anionowych i kationowych**”. Promotorem pracy jest dr hab. inż. Urszula Filipkowska prof. UWM.

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

Recenzowaną pracę poświęcono udowodnieniu hipotez, iż **właściwości sorpcyjne trocin względem barwników zależą od rodzaju czynnika modyfikującego i warunków modyfikacji** oraz **wprowadzenie grup aminowych do struktury chemicznej biomasy lignocelulozowej wpływa na wzrost efektywności sorpcji barwników.**

Tematyka pracy nawiązuje do aktualnego zagadnienia poszukiwania alternatywnych materiałów sorpcyjnych, do których należą m.in. szeroko dostępne i tanie trociny. Trociny w formie niemodyfikowanej nie dorównują wydajnością komercyjnym sorbentom, jak np. węgiel aktywny. Jednak ze względu na wysoką zawartość celulozy, hemicelulozy i lignin, bogatych w hydroksylowe grupy funkcyjne, są materiałem podatnym na modyfikacje, które wpływają na zwiększenie ich zdolności sorpcyjnych. Przykładem takiej modyfikacji może być zaproponowana w niniejszej pracy modyfikacja chemiczna, polegająca na aminowaniu polisacharydów zawartych w trocinach. Pozwala ona na wprowadzenie w strukturę trocin grup aminowych, które nadają sorbentowi zasadowy charakter, co pozwala na silne oddziaływanie z substancjami posiadającymi ładunek ujemny. W dostępnej literaturze trudno jest znaleźć informacje nt. wpływu aminacji produktów lignocelulozowych na ich zdolności sorpcyjne. Nie jest również dostatecznie zbadany wpływ warunków i sposobu przeprowadzania procesu aminacji na efektywność sorpcyjną sorbentów. Odpowiedzią na pytania są badania prowadzone w ramach recenzowanej pracy.

Recenzowaną rozprawę doktorską stanowi tekst przedstawiony na 128 stronach i zawarty w dwóch głównych częściach: teoretycznej i badawczej, składających się łącznie z 8 podstawowych rozdziałów. Pierwsza część pracy stanowi przegląd literatury w zakresie analizowanego tematu i składa się z dwóch rozdziałów: Wprowadzenie (rozdział 1) oraz Część teoretyczna (rozdział 2). Część ta kończy się określeniem celowości podjętych prac badawczych oraz postawieniem dwóch hipotez (rozdział 3). Drugi człon rozprawy jest jej częścią zasadniczą i składa się z 4 rozdziałów: Metodyka badań (rozdział 4), Wyniki (rozdział 5), Dyskusja (rozdział 6), Podsumowanie i wnioski (rozdział 7). Na końcu załączono Bibliografię (rozdział 8), obejmującą aż 289 pozycji literaturowych przeanalizowanych przez doktorantkę zarówno w języku polskim jak i angielskim (które stanowią większość). Należy podkreślić, iż przeważająca liczba cytowanych prac została opublikowana po roku 2000. Cytowane prace zostały wykorzystane głównie w części teoretycznej rozprawy oraz dyskusji wyników badań.

W rozdziale pierwszym zatytułowanym „Wprowadzenie” doktorantka uzasadnia podjęcie tematu poprzez wskazanie problemu ścieków barwnych i poszukiwania sposobów

eliminacji z nich barwników. Podkreśla potrzebę poszukiwania nowych i alternatywnych materiałów naturalnych, w tym odpadowych, których właściwości sorpcyjne można zwiększyć poprzez chemiczną modyfikację.

Rozdział drugi składa się z czterech podrozdziałów. W podrozdziale 2.1 scharakteryzowano barwniki, m.in. ich produkcję, klasyfikację i ich wpływ na środowisko naturalne. Autorka podkreśla, iż według danych statystycznych obecnie w handlu znajduje się około 100 000 różnych substancji barwnych, a ich roczna światowa produkcja przekracza 1 mln ton. Zapotrzebowanie na barwniki i pigmenty wzrasta z roku na rok. Barwne ścieki przemysłowe powstają w wielu gałęziach przemysłu m.in.: włókienniczym, celulozowo – papierniczym, spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym i farbiarskim. Najwięcej zaś pochodzi z przemysłu celulozowo – papierniczego oraz włókienniczego, który rocznie wytwarza około 280 000 ton barwnych ścieków. Barwniki klasyfikuje się według różnych kryteriów i dzieli je na m.in.: barwniki: kwasowe (anionowe), zasadowe (kationowe). Barwniki kationowe (Basic dyes) w roztworach wodnych posiadają ładunek dodatni. Barwniki anionowe, wśród których dużą grupę stanowią barwniki reaktywne (Reactive dyes) dysocjują w wodzie z wytworzeniem barwnego anionu i wiążą się z materiałem na zasadzie oddziaływania elektrostatycznego. Należy mieć na uwadze, iż zróżnicowana podatność materiałów na barwienie oraz wysoka rozpuszczalność barwników powoduje, że nawet połowa z nich po procesie barwienia dostaje się do ścieków. Stanowi to problem szczególnie ze względu na znaczną wodochłonność przemysłu włókienniczego, wykazującego największe zapotrzebowanie na barwniki. Część barwników, która po procesie oczyszczania trafia do środowiska naturalnego może wywołać poważne zmiany w ekosystemie wodnym, w tym m.in.: ograniczać dostęp promieni słonecznych do głębiej położonych warstw wody i zmniejszać dyfuzję tlenu atmosferycznego do wody, co łącznie skutkuje ograniczeniem fotosyntezy. Prowadzi to dalej do powstawania warunków beztlenowych w zbiornikach wodnych i w konsekwencji załamania ekosystemu wodnego. Ponadto barwniki jak i produkty ich rozkładu wykazują często właściwości toksyczne i ograniczają funkcje życiowe organizmów wodnych.

W podrozdziale 2.2. autorka opisuje metody oczyszczania ścieków barwnych, wśród których wyróżnia metody biologiczne, chemiczne i fizyko-chemiczne. Zauważa, iż tlenowa biodegradacja ścieków barwnych (której poddaje się około 15 % barwnych ścieków przemysłowych w Polsce) odbywa się zazwyczaj na złożach zraszanych lub z wykorzystaniem technologii osadu czynnego w formie kłaczków lub granul. Efektywność

oczyszczania ścieków zależy od natężenia przepływu, czasu zatrzymania oraz stężenia barwnika. Podstawową wadą metod biologicznych z wykorzystaniem osadu czynnego są długie czasy retencji ścieków w bioreaktorze od 20 godzin do nawet 10 dni oraz trudności z utrzymaniem struktury granul przy zmiennym ładunku substancji pożywkowych oraz barwnych. W grupie metod chemicznego usuwania barwników ze ścieków doktorantka wymienia koagulacje i elektrokoagulację, których zaletą jest krótki czas oczyszczania ścieków w porównaniu z biodegradacją. Zauważa, iż w ostatnim czasie w celu zwiększenia efektywności usuwania barwników ze ścieków coraz częściej stosuje się metody AOP, szczególnie z udziałem kilku czynników utleniających. Zastosowanie promieniowania UV pozwala na usunięcie 10 – 20 % barwnika, natomiast połączenie UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> umożliwia niemal całkowite usunięcie zabarwienia ze ścieków tekstylnych. Kolejną grupą metod dekoloryzacji ścieków są procesy membranowe, głównie odwrócona osmoza i nanofiltracja, które zapewniają blisko stuprocentowe usunięcie barwników z roztworów wodnych, jednak wymagają zastosowania wysokiego ciśnienia aż do 100 barów. Poważną wadą odwróconej osmozy są duże straty wody, wysokie koszty eksploatacyjne związane najczęściej z koniecznością wymiany membran, powstawanie dużych ilości uwodnionych osadów oraz konieczność wstępnej obróbki ścieków w celu zapobiegania zapychania się membran jak i powstawanie koncentratu, w którym znajdują się zatrzymane substancje barwne w niezmienionej formie chemicznej. Zdaniem mgr Bugajskiej adsorpcja uważana jest jedną z najskuteczniejszych metod usuwania zanieczyszczeń barwnych ze ścieków przemysłowych. Zaletami adsorpcji są niskie koszty, często ograniczone do kosztów sorbentu lub jego transportu, efektywne usuwanie substancji toksycznych oraz brak konieczności stosowania dodatkowych reagentów. Adsorpcja nie powoduje powstawania osadów ani zasolenia ścieków. Po procesie adsorpcji, barwniki mogą być łatwo i szybko oddzielone od oczyszczanego roztworu razem z adsorbentem. Ważny jest odpowiedni dobór adsorbentu w zależności od charakteru zanieczyszczenia. Zastosowanie w usuwaniu barwników ze ścieków znalazły: węgiel aktywny produkowany z różnego rodzaju materiałów organicznych, minerały ilaste, zeolity, substancje żelaziste i minerały z grupy SiO<sub>2</sub>, chityna i chitozan, celuloza, lignina i materiały odpadowe, często stanowiące produkt uboczny procesów przemysłowych w przemyśle spożywczym, rolnym oraz przemyśle zajmującym się obróbką drewna. Dużo uwagi doktorantka poświęciła trocinom, jako materiałowi odpadowemu powstającemu podczas procesów obróbki drewna, które, jej zdaniem, cieszą się coraz większym zainteresowaniem jako sorbent ze względu na niski koszt i wysoką dostępność. Efektywność usuwania barwników ze ścieków przemysłowych za pomocą trocin w dużym

stopniu zależy od pH roztworu, początkowego stężenia barwnika w roztworze oraz czasu kontaktu. W przypadku barwników anionowych reaktywnych maksymalną pojemność sorpcyjną można osiągnąć przy pH 2 – 3, natomiast wraz ze wzrostem pH efektywność usuwania tego typu barwników spada. Trociny wykazują dużą podatność na modyfikacje, zwiększające ich zdolności sorpcyjne. W wyniku modyfikacji zmianie mogą ulegać fizyczne parametry sorbentu takie jak wielkość powierzchni właściwej, średnica porów, a także chemiczne (np. dodawanie grup funkcyjnych).

Część teoretyczną autorka kończy podsumowaniem wskazując na wady i zalety dotychczasowych rozwiązań stosowanych oraz przedstawia uzasadnienie podjęcia badań i konieczności opracowania alternatywnych rozwiązań, określa cel prowadzenia prac badawczych, formułuje hipotezy pracy i przedstawia zakres pracy (rozdział 3).

W części doświadczalnej rozprawy doktorantka przedstawia w rozdziale czwartym metodykę realizacji pracy badawczej, która uwzględnia podział prowadzonych eksperymentów na różnie modyfikowane trociny bukowe:

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

W podrozdziale 4.1. autorka charakteryzuje wykorzystane w pracy materiały, w tym trociny bukowe, barwniki anionowe (Reactive Black 5 i Reactive Yellow 84), barwniki kationowe (Basic Violet 10 i Basic Red 46) oraz czynniki modyfikujące: epichlorohydrynę CZDA i czynnik aminujący którym jest roztwór wodny amoniaku.

W podrozdziale 4.2 przedstawiony jest schemat organizacji badań oraz warunki modyfikacji trocin tj.:

- Ustalenie pH aktywacji trocin epichlorohydryną
- Ustalenie dawki epichlorohydryny

- Ustalenie dawki amoniaku
- Ustalenie pH aktywacji epichlorohydryną, która zapewni wysoką efektywność aminacji
- Ustalenie dawki epichlorohydryny, która zapewni wysoką efektywność sorpcji barwników po procesie aminacji
- Ustalenie dawki amoniaku po aktywacji epichlorohydryną

Ponadto opisana jest metodyka ustalenia warunków sorpcji barwników na sorbentach, tj.:

- Określenie  $pH_{ZPC}$  sorbentów lignocelulozowych
- Ustalenie wpływu pH na efektywność sorpcji barwników
- Wyznaczenie czasu równowagi sorpcji
- Wyznaczenie pojemności sorpcyjnej testowanych sorbentów

W dalszej części określona jest metodyka badań nad sorpcją w warunkach przepływowych tj.:

- Badania nad sorpcją w reaktorze kolumnowym z wypełnieniem nieruchomym
- Badania nad sorpcją w reaktorze typu *air-lift*

Rozdział metodyczny zakończony jest opisem metod analiz chemicznych badanych barwników i metod obliczeniowych. Do wyznaczenia maksymalnej pojemności sorpcyjnej użyte zostały trzy izotermy adsorpcji: Freundlicha, Langmuir'a oraz podwójnego Langmuir'a. Natomiast do opisu danych w warunkach dynamicznych użyte zostały trzy modele: Thomasa, Yoon – Nelsona i Adams – Boharta.

Uzyskane przez doktorantkę wyniki badań są omówione w rozdziałach 5 i 6.

W pierwszej kolejności doktorantka określała dawki czynników modyfikujących, które pozwoliły efektywnie usuwanie barwników z roztworów wodnych. Ustaliła, iż dawka epichlorohydryny pozwalająca na efektywną aminację wynosi 6,25 g ECH/g sorbentu, natomiast dawka amoniaku 2,3 g  $NH_3$ /g sorbentu. Na efektywność sorpcji i pojemność sorpcyjną badanego materiału wpływa ponadto dobór sorbentu i warunki prowadzenia procesu, a szczególnie odczyn roztworu, z uwagi iż, większość barwników wiązana jest w wyniku oddziaływania elektrostatycznego z powierzchnią sorbentu. Przeprowadzone badania wykazały, że sorpcja barwników anionowych w tym Basic Violet 10 najefektywniej zachodzi na produktach lignocelulozowych przy pH 3. Z kolei wpływ pH na sorpcję barwnika Basic Red 46 był nieznaczny, ponieważ efektywność usuwania tego barwnika w przedziale pH 4 – 12 prawie nie ulegała zmianie, a najlepsze rezultaty uzyskane zostały przy pH 5.

Zaproponowane w pracy modyfikacje, polegające na wprowadzeniu grup aminowych w strukturę trocin wpłynęły na znaczny wzrost efektywności usuwania barwników anionowych Reactive Black 5 i Reactive Yellow 84. Pojemność TR względem barwnika Reactive Black 5 wyniosła 1,07 mg/g, natomiast względem barwnika Reactive Yellow 84 – 0,75 mg/g. Dla obu barwników anionowych najwyższą pojemność sorpcyjną uzyskano dla TR-KZ-ECH-AM. Pojemność ta dla barwnika RB5 wyniosła 74,19 mg/g, a dla RY84 – 74,02 mg/g. Pojemność trocin niemodyfikowanych względem barwnika Basic Violet 10 wyniosła 27,41 mg/g, natomiast względem barwnika Basic Red 46 – 52,20 mg/g. W realizowanych badaniach doktorantka zaobserwowała znaczny wzrost pojemności sorpcyjnej TR-KZ w stosunku do TR względem barwników kationowych. Pojemność sorpcyjna TR-KZ względem barwników BV10 i BR46 wynosiła odpowiednio 32,45 i 79,62 mg/g.

Badania sorpcji w warunkach dynamicznych autorka przeprowadziła w dwóch typach reaktorów (*air-lift* i kolumnowy) względem barwnika anionowego Reactive Black 5. Przeprowadzone prace pozwoliły określić maksymalną pojemność sorpcyjną testowanych sorbentów w warunkach dynamicznych i zostały opisane za pomocą trzech modeli matematycznych – Thomasa, Adams – Boharta i Yoon – Nelsona. Uzyskane współczynniki determinacji modeli matematycznych do danych eksperymentalnych dla wszystkich serii były wyższe niż 0,9. Wskazuje to na możliwość wykorzystania wszystkich trzech modeli do opisu danych dotyczących sorpcji w reaktorach *air-lift* oraz kolumnowym ze stałym wypełnieniem. Najlepsze dopasowanie wyników dla obu reaktorów i wszystkich serii badawczych otrzymano dla modeli Thomasa i Adams – Boharta. Uzyskane wyniki pozwoliły zauważyć, że zarówno natężenie przepływu roztworu jak i stężenie barwnika w roztworze dopływającym oraz rodzaj reaktora są czynnikami wpływającymi na efektywność usuwania barwników metodą sorpcji. W badaniach własnych najwyższą pojemność uzyskano w reaktorze *air-lift* dla trocin aktywowanych epichlorohydryną, a następnie aminowanych TR-KZ-ECH-AM.

Rozprawę doktorską mgr inż. Paula Bugajska kończy podsumowaniem i wnioskami zawartymi w rozdziale 7. Należy podkreślić, iż autorka udowodniła postawione na początku pracy hipotezy i zrealizowała założony cel prac badawczych. Postawione 5 wniosków odnosi się do wybranych etapów badawczych.

### **3. Ocena merytoryczna pracy**

Narastający problem związany z zanieczyszczeniami nieorganicznymi i organicznymi środowiska wodnego wywołuje duże zainteresowanie metodami technologicznymi

pozwalającymi na usunięcie tej grupy związków, do której należą m.in. barwniki. W przedstawionej pracy doktorskiej zaproponowano metodę opartą o proces adsorpcji na sorbentach naturalnych. Jest to innowacyjna i przyszłościowa metoda, mająca wiele zalet i dająca możliwości łatwej kontroli i projektowania, która może w znaczący sposób wpłynąć na postęp technologiczny i rozwój gospodarki.

Autorka dostrzegła potencjalne korzyści wykorzystania trocin jak sorbentów, które pomogłyby w walce z zanieczyszczeniem środowiska związkami pochodzenia antropogenicznego. Zastosowanie substancji odpadowych w ograniczaniu zanieczyszczenia środowiska należy do grupy tzw. BAT i systemów „zamkniętych łańcuchów” pozwalających na zmniejszenie zużycia kopalnianych materiałów sorpcyjnych – wciąż najbardziej popularnych. Sorbenty naturalne głównie ze względu na dostępność i niskie koszty uważane są za materiały o dużym potencjale. Produkty te nie zawsze charakteryzują się zadawalającymi zdolnościami usuwania zanieczyszczeń, ale ze względu na swoją budowę uznawane są za materiały, które wykazują dużą podatność na modyfikacje, prowadzące do nabycia pożądanych właściwości. W wyniku modyfikacji zmianie mogą ulegać parametry fizyczne, a także chemiczne. Z drugiej strony istnieją poważne trudności we właściwych przygotowaniu naturalnych mas sorpcyjnych tak, by zwiększyć ich powierzchnię właściwą, pojemność sorpcyjną i zdolność do zatrzymywania wybranych zanieczyszczeń.

Autorka rozprawy zauważa ograniczenia zastosowania dostępnych sorbentów, co generuje konieczność poszukiwania konkurencyjnych technologii i alternatywnych materiałów sorpcyjnych, których zastosowanie będzie uzasadnione pod względem ekonomicznym oraz technologicznym. Innowacyjność przeprowadzonych przez doktorantkę prac polega na wykorzystaniu w realizowanych pracach badawczych odpadów przemysłu drzewnego w postaci trocin, ich aktywacji i aminowaniu, a następnie badaniu możliwości wykorzystania jako skutecznego materiału sorpcyjnego stosowanego do zatrzymywania barwników.

Oceniając rozprawę doktorską w zakresie kryteriów merytorycznych i metodycznych stwierdzam, że recenzowana praca dotyczy interesującego i aktualnego zagadnienia. Wybór tematu pracy należy uznać za właściwy głównie ze względów poznawczych. Koncepcja realizacji badań nad alternatywnymi materiałami sorpcyjnymi zawarta w pracy jest oryginalna i stanowi osiągnięcie własne doktoranta. Dyskusja wyników oraz wnioski zostały oparte o obszerny materiał doświadczalny świadczący o dobrej znajomości zagadnień związanych



zarówno z procesami aktywacji, sorpcji, jak również technik analitycznych, a także umiejętności interpretacji uzyskanych wyników. Praca ma dobrą konstrukcję i strukturę podziału treści. Przegląd literatury stanowi wymagane 30% treści.

Jednocześnie do w pełni uzasadnionych atutów należy wymienić kilka uwag krytycznych:

1. Rozdział metodyczny jest opisany nieco chaotycznie z wykorzystaniem skrótów myślowych. Nie wynika z niego jednoznacznie jak były realizowane prace badawcze. Jakie barwniki na którym etapie były badane i dlaczego? W punkcie 4.1.2. scharakteryzowane są barwniki w tabeli 6, potem dopiero w punkcie 4.2.1. opisany jest sposób ich rozcieńczania. Brak jest informacji o wykorzystanym produkcie poza wskazaniem źródła ich pochodzenia. Jaki jest stężony produkt? Jakie zanieczyszczenia poboczne, stężenie, itd.? Doktorantka podaje informacje o badaniach prowadzonych na 4 barwnikach, ale nie wszystkie potem występują w opisanych etapach badawczych.
2. W pracy jest opisana szczegółowo kolejność badań, przedstawione w punktach 4.2.1 do 4.2.10, niemniej brak jest istotnych informacji jednoznacznie wskazujących na pierwszy ogólny podział prac badawczych na prace realizowane w warunkach statycznych i dynamicznych, jak i wykorzystaniu wniosków z etapu statycznego w etapie dynamicznym.
3. W punkcie 4.2.8. przedstawione są etapy badań od I do VI. Jednak podobny podział pojawia się wcześniej na początku rozdziału 4.2. Nie można też znaleźć punktu gdzie są zestawione wszystkie etapy badawcze, których w rzeczywistości jest więcej niż 6, gdyż w ramach pracy wykonano ponadto dodatkowe ustalenia w zakresie sorpcji na sorbentach jak badań w warunkach dynamicznych.
4. Autorka charakteryzuje w punkcie 4.1.4. „pozostałe odczynniki chemiczne”, które potem nie są analizowane i opisane w pracy w rozdziale Wyniki ani Dyskusja.
5. Tabele zawarte w rozdziale metodycznym 9,11,13-18 nazwane zostały jako „parametry doświadczeń nad...”. Należy unikać takich określeń, gdyż parametry odnoszą się najczęściej do warunków techniczno-technologicznych. Prezentowane przez autorkę tabele zawierają zaś „warunki...”
6. Szkoda, że w pracy nie obliczono parametrów techniczno-technologicznych, które są charakterystyczne dla procesów sorpcji i realizowanych prac badawczych w warunkach statycznych, jak np. objętości, masy, gęstości właściwej stosowanych

sorbentów, ich uziarnienia czy granulacji, porowatości, obciążeń masy sorbentów ładunkami barwników, pojemności sorpcyjnej roboczej i całkowitej etc.. Dla warunków dynamicznych obciążenia hydraulicznego, obciążenia powierzchni, obciążenia powierzchni ładunkiem barwnika, obciążenia objętości ładunkiem barwnika, czasu retencji etc.

7. Niepotrzebny jest dwukrotny podział prac badawczych na te, które prowadzą do ustalenia dawki pH aktywacji epichlorohydryną oraz tych które prowadzą do ustalenia pH aktywacji epichlorohydryną, która zapewni wysoką efektywność sorpcji barwników na aminowanych trocinach w osobnych punktach jak też podobnie: badań nad ustaleniem dawki amoniaku oraz badań nad ustaleniem dawki amoniaku po aktywacji epichlorohydryną oraz: badań nad ustaleniem dawki epichlorohydryny oraz badań nad ustaleniem dawki epichlorohydryny, która zapewni wysoką efektywność sorpcji barwników na aminowanych trocinach. Można to było opisać wspólnie dla poszczególnych pH i dawek.
8. Doktorantka opracowała dwa odrębne rozdziały: rozdział 5 Wyniki oraz rozdział 6 Dyskusja. Można było je połączyć by uzyskać większą przejrzystość pracy, uniknąć niepotrzebnych powtórzeń i uzyskać ciągłość tekstu i myśli. W obecnej formie w rozdziale Wyniki powtarzana jest metodyka prowadzenia prac z rozdziału 4 i potem znowu w rozdziale Dyskusja. Również, pomimo wyodrębnionej Dyskusji, w rozdziale wynikowym autorka przyrównuje wyniki własne do wyników innych badaczy, co następnie kontynuuje w rozdziale 5, lecz w znacznie okrojonej formie. Z punktu widzenia recenzenta zamieszczona w pracy Dyskusja jest swoistym podsumowaniem pracy, ponieważ w skrócie przytacza metodykę, wyniki i krótkie podsumowanie literaturowe.
9. Kolejny rozdział 7 zatytułowany Podsumowanie i wnioski znowu w sposób opisowy nawiązuje do metodyki i charakterystyki uzyskanych wyników badań. Pozostawienie samych wyodrębnionych i nieco bardziej uszczegółowionych wniosków nadało by pracy większą przejrzystość. Wnioski powinny odzwierciedlać każdy ze zdobytych „kamieni milowych”. Autorka natomiast potraktowała je nieco wybiórczo.
10. W rozprawie brakuje porównania wyników sorpcji wykorzystanych w eksperymentach barwników rozpuszczonych w wodzie destylowanej, wodociągowej i ściekach przemysłowych. Porównanie zastosowanego medium, w którym rozpuszczano badane barwniki pozwoliłoby na rozpoznanie wzajemnych korelacji występujących zanieczyszczeń w warunkach rzeczywistych. Przemysł włókienniczy

do rozpuszczania barwników stosuje zmiękczoną wodę wodociągową, zaś na końcu linii ich pozostałość dostaje się do zbiorczego kolektora ściekowego odprowadzającego ścieki z zakładu do oczyszczalni lub podczyszczalni. Ścieki zaś zakładowe są bogate w szereg pobocznych zanieczyszczeń, które w pierwszej kolejności są zatrzymywane na zastosowanych filtrach sorpcyjnych, a ponadto reagują z barwnikami, strącają je itd.

11. W pracy pojawiają się nieliczne błędy edytorskie, redakcyjne i literowe, np. za rozdziałem 4.2.10 następuje rozdział 4.4.10.1. Nie wydrukowało się też 8 stron, za stroną 70 kolejna ma nr 78.

Niemniej uwagi przedstawione powyżej nie umniejszają wartości poznawczej rozprawy.

#### 4. Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Pauli Bugajskiej prezentuje interesujące i cenne wyniki badań i mimo podanych uwag krytycznych, zarówno wybrana tematyka, zastosowana metodyka, przeprowadzenie badań doświadczalnych, ich opis i analiza oraz wnioski są poprawne i na dobrym poziomie merytorycznym. Uzyskane wyniki poszerzają wiedzę na temat metod i warunków aktywacji sorbentów naturalnych, jak też efektywności zatrzymywania na nich barwników przemysłowych.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Pauli Bugajskiej nt. „**Wpływ modyfikacji biomasy lignocelulozowej na efektywność sorpcji barwników anionowych i kationowych**” spełnia wymagania formalne w odniesieniu do prac doktorskich, odpowiada wymogom Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 (Dz.Ustaw nr 65 poz, 595 wraz z późniejszymi zmianami).

Zwracam się, zatem do Rady Wydziału Nauk o Środowisku Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie o przyjęcie rozprawy doktorskiej oraz dopuszczenie Pani mgr inż. Pauli Bugajskiej do dalszych etapów postępowania przewidzianego w przewodzie doktorskim. Dodatkowo wnioskuję o wyróżnienie rozprawy podkreślając jej ponadprzeciętne walory poznawcze, zakres prowadzonych prac badawczych jak i ilość i jakość dotychczasowych publikacji doktorantki.

/ Jone Stocelto