

Białystok, 10.06.2024 r.

prof. dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz
Politechnika Białostocka
Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku
ul. Wiejska 45, 15-351 Białystok
email: k.ignatowicz@pb.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba Copika

**nt. *Badania nowych technologii oczyszczania strumieni wodnych pod kątem eliminacji
mikrozanieczyszczeń***

wykonanej Politechnice Śląskiej

pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Mariusz Dudziaka

oraz dr hab. inż. Edyty Kudlek, prof. PŚ

1. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest praca doktorska Pana mgr inż. Jakuba Copika nt. *Badania nowych technologii oczyszczania strumieni wodnych pod kątem eliminacji mikrozanieczyszczeń* wykonanej w Politechnice Śląskiej pod kierunkiem Promotora rozprawy prof. dr hab. inż. prof. dr hab. inż. Mariusz Dudziaka oraz Promotora pomocniczego: dr hab. inż. Edyty Kudlek, prof. PŚ w dziedzinie nauki inżynieryjno-techniczne w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

2. Podstawa formalna recenzji

Podstawą formalną recenzji jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka prof. dr hab. inż. Andrzeja Rusina z dnia 9 maja 2024 roku oraz umowa o dzieło zawarta pomiędzy: Politechniką Śląską, reprezentowaną przez prof. dr hab. inż. Mariusz Dudziaka, a prof. dr hab. inż. Katarzyną Ignatowicz, na opracowanie recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba Copika.

3. Podstawa prawna recenzji

Recenzję sporządzono zgodnie z wymaganiami stawianymi w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz.U. 2020 r. poz. 85 z późn. zm.).

Zgodnie z Art. 187 Ustawy:

1. Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej.
2. Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne.
3. Rozprawę doktorską może stanowić praca pisemna, w tym monografia naukowa, zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, praca projektowa, konstrukcyjna, technologiczna, wdrożeniowa lub artystyczna, a także samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej.

4.Recenzja

Praca ma formę maszynopisu w postaci książki, prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka i zawiera oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, w związku z czym stwierdzam, że spełnia wymogi formalne zapisane w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym.

Praca doktorska *Badania nowych technologii oczyszczania strumieni wodnych pod kątem eliminacji mikrozanieczyszczeń* jest pracą badawczą, eksperymentalną i składa się z dwóch podstawowych części, a mianowicie części teoretycznej opartej na aktualnej literaturze związanej z tematyką rozprawy oraz części doświadczalnej prezentującej badania własne Autora. Praca zajmuje 119 stron. Część teoretyczna 22 strony, doświadczalna 62 strony, pozostałe strony to spis treści, wykaz skrótów, spis tabel, spis rysunków oraz wykaz literatury. W treści pracy znajduje się wprowadzenie, przegląd literatury, cele realizacji pracy, teza pracy, metodyka badań, wyniki badań wraz z omówieniem, podsumowanie i wnioski, spisy treści, literatury, tabel i rysunków. Praca zawiera 38 rysunków oraz 16 tabel. Literatura wykorzystana przy realizacji pracy to 235 publikacji krajowych i zagranicznych.

4.1. Celowość podjęcia tematu

Temat rozprawy doktorskiej został trafnie dobrany i wpisuje się w najnowsze trendy badań w obszarze dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

Mikrozanieczyszczenia to liczna grupa związków, która występuje w różnych matrycach środowiskowych i organizmach żywych w śladowych ilościach (od ng/dm^3 do $\mu\text{g/dm}^3$), jednak stanowi poważne zagrożenie dla całego ekosystemu. Wśród mikrozanieczyszczeń wyróżnia się zróżnicowane pod względem właściwości fizykochemicznych związki, m.in. pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, środki zmniejszające palność, farmaceutyki i środki higieny osobistej, środki

powierzchniowo czynne, hormony oraz polichlorowane bifenyle. Należy przy tym zaznaczyć, że mikrozanieczyszczenia są uznawane za trudno biodegradowalne, a zastosowanie klasycznych metod oczyszczania wody i ścieków jest często nieefektywne w usuwaniu tego typu związków. Co więcej, próba usunięcia mikrozanieczyszczeń podczas oczyszczania biologicznego może prowadzić do powstawania związków ubocznych, które niejednokrotnie są bardziej toksyczne i szkodliwe dla zdrowia.

Fragmentaryczne rozpoznanie mikrozanieczyszczeń w środowisku oraz ich potencjalne zagrożenia dla ludzi wymuszają podjęcie prac, których celem jest opracowanie nowych metod oczyszczania wody i ścieków pod kątem eliminacji mikrozanieczyszczeń. Jedną z grup metod oczyszczania wody, która umożliwia dekompozycję trwałych w środowisku mikrozanieczyszczeń są tzw. zaawansowane procesy utleniania. Metody te bazują na utlenianiu zanieczyszczeń wskutek ich reakcji z wytworzonymi rodnikami hydroksylowymi $\text{HO}^\bullet$. Wśród nich wyróżnia się m.in. naświetlanie promieniami UV, ozonowanie, zastosowanie nadtlenu wodoru i odczynnika Fentona, a także szereg procesów sonochemicznych, które w ostatnich latach okazały się bardzo interesującą i efektywną alternatywą dla klasycznych metod usuwania zanieczyszczeń ze środowiska wodnego. W związku z tym poszukuje się nowych technik usuwania szkodliwych związków z wody. Jedną z skutecznych metod stosowanych w tym zakresie może być rozkład zanieczyszczeń w polu ultradźwiękowym, jednak mechanizmy usuwania zanieczyszczeń podczas nadźwiękawiania nie zostały jeszcze w pełni wyjaśnione. Recenzowana praca ma wpływ na dokładniejsze zrozumienie zjawisk zachodzących podczas rozkładu mikrozanieczyszczeń podczas sonifikacji oraz przyczynia się do opracowania skutecznej metody usuwania mikrozanieczyszczeń z różnych matryc wodnych, bazującej na użyciu metod zaawansowanego utleniania oraz sonokatalizy.

4.2. Ogólne omówienie rozprawy

Układ pracy jest prawidłowy, zachowano proporcje między poszczególnymi częściami zgodnie z ogólnie przyjętymi standardami. Doktorant przegląd literatury podzielił na dwa rozdziały dotyczące m. in. charakterystyki mikrozanieczyszczeń organicznych oraz zaawansowanych procesów utleniania. Za cel główny Doktorant postawił ocenę stopnia usunięcia szkodliwych mikrozanieczyszczeń organicznych przy zastosowaniu procesu nadźwiękawiania oraz innych zaawansowanych metod utleniania. W pracy sformułowano następującą tezę: Zastosowanie ultradźwięków stanowi skuteczną metodą eliminacji mikrozanieczyszczeń organicznych pochodzących z różnych źródeł. Integracja procesu nadźwiękawiania z innymi metodami zaawansowanego utleniania wpływa na zwiększenie efektywności procesu oczyszczania roztworów wodnych zawierających mikrozanieczyszczenia organiczne.

Aby zrealizować cel pracy i postawioną tezę zakres przeprowadzonych prac obejmował:

- badania wstępne, których celem był wybór odpowiednich parametrów operacyjnych procesu nadźwiękawiania oraz określenie innych czynników mających wpływ na efektywność tej metody,
- integrację procesu nadźwiękawiania z innymi metodami zaawansowanego utleniania, opartymi na zastosowaniu O_3 oraz H_2O_2 ,
- zastosowanie procesu heterogenicznej sonokatalizy przy zastosowaniu piasku oraz szkła aktywowanego w celu usunięcia wybranych mikrozanieczyszczeń,
- ocenę wpływu matrycy wodnej na efektywność usunięcia wybranych związków,
- przeprowadzenie analiz toksykologicznych roztworów poddanych jednostkowym oraz zintegrowanym procesom utleniania.

W rozdziale 4 Doktorant przedstawił założoną metodykę badawczą. Badania stopnia usunięcia mikrozanieczyszczeń organicznych przeprowadzono przy zastosowaniu roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej, wody opadowej, wody z jeziora bezodpływowego oraz kanału wodnego. Wodę zdejonizowaną przygotowano przy zastosowaniu stacji oczyszczania wody Arium Comfort II UV firmy Sartorius (Gottingen, Niemcy). Jezioro bezodpływowe, z którego pobrano wodę zlokalizowane jest w Gliwicach, a obszar ten cechuje się silnym uprzemysłowieniem. Wodę powierzchniową pobrano również z Kanału Gliwickiego, w okolicy śluzy Łabędy. Próbkę została pobrana około 15 cm poniżej lustra wody, a następnie uśredniona poprzez ich wymieszanie. Woda opadowa przeznaczona do badań pochodziła z systemu odwodnienia dachu budynku jednorodzinnego zlokalizowanego w Tychach. Została ona pobrana w okresie występowania intensywnego opadu deszczu. Do wyżej wymienionych matryc wodnych dodawano wzorce mikrozanieczyszczeń organicznych, w celu uzyskania stężenia poszczególnych związków równego 1 mg/dm^3 . Stężenie to jest znacznie wyższe niż identyfikowane w próbkach środowiskowych. Do badań wybrano 5 rodzajów mikrozanieczyszczeń, z uwagi na ich trudną biodegradowalność, powszechną obecność w środowisku oraz wysoką szkodliwość dla zdrowia ludzi: 17- α -etynyloestradiol (EE2), triklosan (TCS), piren (PYR), karbamazepinę (CBZ) i bisfenol A (BPA). Wzorce te przygotowano poprzez ich rozpuszczenie w metanolu, z wyjątkiem PYR, który ze względu na swoje właściwości rozpuszczono w acetonie. Rozpuszczalniki te zakupiono w firmie Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska), a ich stopień czystości przekraczał 99%.

Metodyka prowadzenia zaawansowanych procesów utleniania oraz sonokatalizy obejmowała:

1. proces nadźwiękawiania,
2. proces ozonowania,
3. utlenianie nadtlenkiem wodoru,
4. zintegrowane procesy utleniania,
5. proces heterogenicznej sonokatalizy.

W celu nadźwiękawiania badanych próbek zastosowano procesor ultradźwiękowy firmy Sonics Vibra Cell™ VCX 500. Objętość nadźwiękawianej cieczy wynosiła 0,1 dm³, amplituda drgań 20, 40, 60 oraz 80% wartości maksymalnej. Czas prowadzenia procesu wahał się natomiast w przedziale od 1 do 30 min. Optymalne parametry operacyjne pracy urządzenia dobrano eksperymentalnie w ramach badań wstępnych.

Ozonowaniu poddawano roztwory wodne o objętości 0,1 dm³ będące w szklanych reaktorach o pojemności 0,2 dm³ zapewniając ich ciągłe mieszanie przy użyciu mieszadła magnetycznego. Podczas badań zastosowano generator ozonu FM500 firmy WRC Multiozon. W badaniach zastosowano zmienne stężenie ozonu: 1, 2, 5 oraz 10 mg/dm³, a czas jego kontaktu z analizowanymi zanieczyszczeniami wyniósł 15 min.

30% roztwór nadtlenku wodoru wprowadzano do roztworu o objętości 0,1 dm³ w celu uzyskania stężenia 3, 6, 9 oraz 12 mg/dm³. Rozkład badanych związków przy zastosowaniu tego procesu prowadzono podobnie jak w przypadku ozonowania w zacienionym miejscu, temperaturze wynoszącej 20°C w szklanych reaktorach o pojemności 0,2 dm³, a utlenianie badanych związków trwało 15 minut.

Eliminacja badanych związków przy zastosowaniu procesów zintegrowanych polegała na poddaniu roztworów wodnych działaniu nadźwiękawiania i nadtlenku wodoru (proces US/H₂O₂) oraz nadźwiękawiania i ozonowania (proces US/O₃). Procesy te prowadzono w temperaturze 20°C w zacienionym miejscu, przy amplitudzie drgań równej 114 µm. Próbkę o objętości 0,1 dm³ nadźwiękawiano w czasie 30 min. W procesach zintegrowanych zastosowano zmienne dawki O₃ oraz H₂O₂, odpowiednio 1, 2, 5, 10 mg/dm³ oraz 3, 6, 9, 12 mg/dm³ w różnych konfiguracjach. Czas kontaktu z utleniaczami wynosił 15 min.

Sonokataliza heterogeniczna polegała na prowadzeniu procesu nadźwiękawiania w obecności dwóch katalizatorów – piasku kwarcowego (proces US/Sa) oraz szkła aktywowanego (proces US/GI). Badania mające na celu ocenę stopnia dekompozycji badanych zanieczyszczeń prowadzono w ciemni, a czas sonifikacji wynosił 30 min. Zastosowano amplitudę drgań równą 114 µm. Do roztworów o objętości dodano 10, 20 i 50 g piasku kwarcowego oraz szkła aktywowanego w ilości 50 g.

W celu oceny prowadzonych badań prowadzono analizy fizykochemiczne, chromatograficzne i ekotoksikologiczne. Pomiar pH oraz przewodności badanych roztworów wodnych wykonano przy zastosowaniu pH metru/konduktometru CPC/505. Do pomiaru zawartości ogólnego węgla organicznego posłużono się analizatorem TOC-L firmy Shimadzu. Pomiar mętności wykonano przy zastosowaniu mętnościomierza HI 93414-02 firmy Hanna Instruments. Pomiar stężenia azotanów (NO₃-N), amoniaku (NH₄-N), azotu całkowitego (N), fenoli, fosforanów, siarczanów, cynku, miedzi, żelaza oraz pomiar chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) i biologicznego zapotrzebowania na tlen (BZT₅) przeprowadzono za pomocą testów kuwetowych oraz spektrofotometru Spectroquant Pharo 300 firmy

Merck. Pomiar absorbancji wykonano przy użyciu spektrofotometru UV/VIS CECIL, CE 1021 dostarczonego przez Cecil Instruments Limited, przy zastosowaniu długości fali równej 254 nm. Analizy stężenia mikrozanieczyszczeń dokonano po odpowiednim przygotowaniu w procesie ekstrakcji SPE próbki podczas analizy chromatograficznej przy zastosowaniu chromatografu GC-MS 7890B firmy Agilent Technologies. Analizie toksykologicznej zaś poddano czyste matryce wodne oraz próbki uzyskane po przeprowadzeniu poszczególnych procesów. W tym celu zastosowano test Microtox®, w którym jako organizmy wskaźnikowe wykorzystano bakterie *Aliivibrio fischeri*.

Przeprowadzone w ramach ocenianej pracy badania wykazały, że proces nadźwiękawiania zintegrowany z ozonowaniem, dodatkiem nadtlenu wodoru oraz proces heterogenicznej sonokatalizy są skuteczne w usuwaniu mikrozanieczyszczeń organicznych. Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie dziewięciu logicznych wniosków.

4.3. Uwagi krytyczne i dyskusyjne o charakterze merytorycznym

Z formalnego punktu widzenia praca jest napisana poprawnie i starannie. Nie mam istotnych zastrzeżeń redakcyjnych, choć doktorant nie uniknął drobnych potknięć stylistycznych, a szczególnie interpunkcyjnych, a także drobnych „literówek”. Nie obniża to oczywiście wartości pracy. Nasuwają mi się jednak pewne uwagi i pytania dyskusyjne o charakterze merytorycznym:

1. Skąd pochodzi zastosowana metodyka badań chromatograficznych oznaczania poszczególnych mikrozanieczyszczeń w próbkach wody? Czy analizy wykonywał Pan osobiście?
2. Czy przeprowadzono doświadczenia usuwania pojedynczych mikrozanieczyszczeń z wody pochodzącej z jeziora bezodpływowego, wody z kanału i wody opadowej czy tylko mieszanin tych związków? Czy uzyskane wyniki byłyby porównywalne, czy któryś związek rozkładałby się w większym stopniu?
3. W doświadczeniach zastosowano 0,1 dm³ objętości próbek wody. Czy były to ilości wystarczające i pozwoliły z odpowiednią dokładnością przeprowadzić analizy fizykochemiczne, chromatograficzne i toksykologiczne? Czy przy użyciu większych objętości próbek uzyskane efekty usuwania mikrozanieczyszczeń byłyby porównywalne czy uległyby zmniejszeniu?
4. Czy zastosowane rozpuszczalniki aceton i metanol nie wpłynęły na efekt usuwania mikrozanieczyszczeń?
5. Która metoda byłaby najefektywniejsza i zarazem najbardziej ekonomiczna przy zastosowaniu w warunkach rzeczywistych stacji uzdatniania wody?

4.4. Ocena rozprawy pod kątem wymogów art. 187 Ustawy o szkolnictwie wyższym

Praca ma formę maszynopisu w postaci książki, prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka i zawiera oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Określono celowość podjęcia tematu oraz cel, który należało osiągnąć. Sformułowano tezę badawczą, która w trakcie postępu doświadczeń została zweryfikowana. Doktorant zaplanował kompleksowo i przeprowadził bardzo duży zakres prac badawczych a uzyskane wyniki przedstawił w postaci licznych tabel i rysunków, przeanalizował i skonfrontował z istniejącym stanem wiedzy.

5. Wniosek końcowy

Uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Jakuba Copika j jest cennym opracowaniem, w którym osiągnięto główne założenia pracy i rozwiązano problem naukowy. Doktorant wykazał się odpowiednim przygotowaniem teoretycznym i praktycznym, znajomością współczesnej literatury dotyczącej tematu pracy oraz umiejętnością planowania i prowadzenia badań. Autor pokazał, że potrafi właściwie wykonać zamierzone prace eksperymentalne oraz prawidłowo i wnikliwie zinterpretować uzyskane wyniki badań. Tematyka i zakres rozprawy doktorskiej jest ściśle związany z ważnym problemem, który dotyczy zastosowania nowych technologii oczyszczania strumieni wodnych ze specyficznych trudnobiodegradowalnych mikrozanieczyszczeń i dlatego podjętą problematykę badawczą należy zaliczyć do grupy badań stosowanych. Biorąc po uwagę informacje zaprezentowane powyżej stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Jakuba Copika pt. *Badania nowych technologii oczyszczania strumieni wodnych pod kątem eliminacji mikrozanieczyszczeń* spełnia warunki obowiązującej Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz.U. 2020 r. poz. 85 z późn. zm.), art. 187, dotyczące ubiegania się o stopień naukowy doktora w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Dlatego wnioskuję o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba Copika i dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej.

prof. dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz