

## **Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Jakuba Copik „Badania nowych technologii oczyszczania strumieni wodnych pod kątem eliminacji mikrozanieczyszczeń”**

Podstawą opracowania recenzji jest pismo o numerze RIE-BD.512.22.2024 Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej prof. dr hab. inż. Andrzeja Rusina z dnia 9 maja 2024 roku.

### **Ocena tematyki podjętych badań**

Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy aktualnego problemu usuwania z wody mikrozanieczyszczeń, które są uznawane za trudno biodegradowalne. Jak powszechnie wiadomo, zastosowanie tradycyjnych metod, jakie są stosowane w technologii oczyszczania wody i ścieków, nie jest efektywne w odniesieniu do większości mikrozanieczyszczeń. W związku z powyższym wskazana jest modyfikacja istniejących procesów oczyszczania wody i/lub opracowanie nowych metod oczyszczania wody i ścieków pod kątem eliminacji mikrozanieczyszczeń. Jedną z grup metod oczyszczania wody, które znajdują się w kręgu zainteresowania ośrodków badawczych na świecie i jednocześnie umożliwiają usunięcie trwałych w środowisku mikrozanieczyszczeń są, tzw. zaawansowane procesy utleniania (z ang. advanced oxidation processes, AOPs) oraz procesy zintegrowane, które bazują na procesach AOPs. Uważam, że podjęta przez doktoranta tematyka badawcza jest aktualna oraz interesująca pod względem poznawczym oraz praktycznym.

### **Charakterystyka i struktura rozprawy doktorskiej**

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pana mgr inż. Jakuba Copik pt. „Badania nowych technologii oczyszczania strumieni wodnych pod kątem eliminacji mikrozanieczyszczeń” zawiera 119 stron, 6 głównych rozdziałów oraz została uzupełniona o spis tabel i rysunków, zestawienie użytych oznaczeń i bibliografię.

Pierwszy rozdział zawiera „wprowadzenie”, którego treść jest związana z podejmowanymi zagadnieniami badawczymi w dalszej części rozprawy doktorskiej. Drugi rozdział rozprawy pt. „Przegląd literatury” zawiera charakterystykę i podział mikrozanieczyszczeń z grupy CECs, opis źródeł występowania mikrozanieczyszczeń w środowisku oraz ich wpływ na zdrowie człowieka. W dalszej części rozdziału 2, przedstawiono podział zaawansowanych metod utleniania zanieczyszczeń (mikrozanieczyszczeń), które stanowią alternatywę dla tradycyjnych metod oczyszczania wody i ścieków. Doktorant zaprezentował charakterystykę wybranych metod zaawansowanego utleniania zanieczyszczeń, m.in. procesów opartych o reakcje Fentona, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, proces elektro-Fenton, fotoelektro-Fenton oraz sonoelektro-Fenton. W ostatniej części rozdziału 2 przedstawiono mechanizm procesu nadźwiękawiania wody/ścieków. Przedstawiony zakres „przeglądu literaturowego” jest odpowiedni i bezpośrednio związany z podejmowanymi zagadnieniami badawczymi w rozprawie doktorskiej. Pewien niedosyt, budzi jedynie brak przedstawienia bardziej uszczegółowionego i dogłębnierzego przeglądu obejmującego stan wiedzy na świecie, w zakresie zastosowania zintegrowanych metod w usuwaniu mikrozanieczyszczeń z wody.

Kolejny rozdział rozprawy obejmuje „cel i zakres pracy”. Zgodnie z przyjętymi założeniami, celem niniejszej pracy była ocena stopnia usunięcia wybranych (szkodliwych) mikrozanieczyszczeń organicznych przy zastosowaniu procesu nadźwiękawiania, wybranych metod zaawansowanego utleniania oraz procesów łączących nadźwiękawianie z innymi procesami. Należy stwierdzić, że doktorant w prawidłowy sposób przedstawił cel i zakres pracy oraz tezę „Integracja procesu nadźwiękawiania z innymi metodami zaawansowanego utleniania wpływa na zwiększenie efektywności procesu oczyszczania roztworów wodnych zawierających mikrozanieczyszczenia organiczne”, która wynika z podejmowanych wyzwań badawczych.

Doktorant w odpowiednim stopniu przedstawił zakres zastosowanej metodologii badawczej. W tym zakresie, doktorant zamieścił charakterystykę zastosowanych roztworów wodnych, badanych mikrozanieczyszczeń oraz opis metodyk prowadzenia analiz fizykochemicznych. Doktorant w odpowiednim stopniu opisał warunki prowadzenia procesu nadźwiękawiania, ozonowania, metody z zastosowaniem nadtlenu wodoru oraz analizowanych procesów o charakterze zintegrowanym. Wyjaśnienia i doprecyzowania wymaga natomiast opis podrozdziału 4.4. „Ocena stopnia usunięcia badanych zanieczyszczeń”, w którym przedstawiono opis sposobu przygotowania próbek metodą ekstrakcji do fazy stałej

oraz metodologię związaną z analizami chromatograficznymi. Podczas, gdy tytuł tego podrozdziału sugeruje, że dotyczy opisu parametrów, które posłużyły do oceny stopnia usunięcia badanych zanieczyszczeń. Należy jednak stwierdzić, że jest to uwaga, która w żaden sposób nie obniża wartości merytorycznej przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej.

Rozdział 5 zawiera opis uzyskanych wyników oraz ich omówienie. Uzyskane wyniki przedstawiono w formie tabelarycznej oraz graficznej. Sposób prezentacji uzyskanych wyników jest czytelny oraz wskazujący na opanowanie przez doktoranta techniki pisania prac naukowych. Doktorant w odpowiednim stopniu omówił uzyskane wyniki, odnosząc się do literatury naukowej. Wskazana część pracy (rozdział 5) zawiera drobne błędy redakcyjne, np. w tekście nie ma ujętego odniesienia do rysunku 32. Doktorant zakończył rozprawę zwięzłym podsumowaniem oraz wyszczególnieniem najważniejszych wniosków, które wynikają z przeprowadzonych eksperymentów badawczych. Doktorant skorzystał z 235 pozycji literaturowych, które zostały wyszczególnione na końcu rozprawy. Stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska posiada właściwą strukturę, a zidentyfikowane drobne błędy językowe i redakcyjne nie wpływają negatywnie na jej wartość merytoryczną.

### **Główne osiągnięcie wynikające z rozprawy doktorskiej**

Przeprowadzone w ramach niniejszej pracy eksperymenty badawcze potwierdziły, że procesy nadźwiękawiania zintegrowane z ozonowaniem, dodatkiem nadtlenu wodoru oraz proces heterogenicznej sonokatalizy są bardziej efektywne w usuwaniu mikrozanieczyszczeń organicznych, niż pojedyncze procesy jednostkowe. Przedstawione przez doktoranta wyniki badań stanowią istotny wkład w rozwój zintegrowanych metod usuwania mikrozanieczyszczeń z roztworów wodnych i tym samym rozszerzają dostępną wiedzę w zakresie metod oczyszczania wody i ścieków, w dyscyplinie naukowej Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka. Uważam, że doktorant opanował odpowiedni zakres wiedzy oraz pozyskał umiejętność prowadzenia badań naukowych, w dyscyplinie naukowej Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka.

### **Zagadnienia wymagające wyjaśnienia (uwagi dyskusyjne)**

1. Na jakiej podstawie zostały wybrane dawki ozonu (1, 2, 5 oraz 10 mg/dm<sup>3</sup>) oraz nadtlenu wodoru (3, 6, 9 oraz 12 mg/dm<sup>3</sup>) podczas prowadzonych eksperymentów badawczych?
2. Na podstawie jakich wytycznych lub badań wstępnych został wybrany czas kontaktu z analizowanymi zanieczyszczeniami na poziomie 15 minut? Jaka była różnica pomiędzy

„czasem kontaktu na poziomie 15 minut”, a „utlenianiem badanych związków przez 15 minut” (opis poszczególnych procesów oraz metody zintegrowanej)?

3. Uprzejmie proszę o wyjaśnienie przyjętego założenia „Poszczególne procesy zostały powtarzane do momentu uzyskania różnicy wyników nie większej niż 5%”, podczas oceny efektywności prowadzonych procesów. Proszę o wskazanie w jaki sposób i na bazie ilu wyników zostały obliczone odchylenia standardowe.

4. Analizowane efekty toksyczne wyrażono jako wartości średnie po 5 i 15 minutach ekspozycji. Czy odnotowane wartości po 5 i 15 minutach różniły się znacząco?

5. Bardzo proszę o przedstawienie (rozszerzenie) możliwości praktycznego zastosowania uzyskanych wyników badań. Czy w opinii doktoranta zasadne jest przetestowanie zaproponowanego rozwiązania w większej skali laboratoryjnej/technologicznej?

#### **Uwagi redakcyjne i językowe**

- str. 9: „ATSDR - Agencji ds. rejestru Substancji Toksycznych i Chorób” - powinno być: „ATSDR - Agencja ds. rejestru Substancji Toksycznych i Chorób”,

- str. 12: „Należy przy tym zaznaczyć, że związki te często mają tendencję do bioakumulacji, a w związku tym są uznawane za trwałe w środowisku [26]” - powinno być: „Należy przy tym zaznaczyć, że związki te często mają tendencję do bioakumulacji, a w związku z tym są uznawane za trwałe w środowisku [26]”,

- str. 17: „Ponadto są powszechnie uznawane za kancerogenne oraz mutagenne [50,51].” - powinno być: „Ponadto są powszechnie uznawane za kancerogenne oraz mutagenne [50,51].”,

- str. 19: „Jednak aktualne badania wykazują obecność wielu zamienników PFC oraz nowych, nieidentyfikowanych dotąd związków fluoroorganicznych [70].” - powinno być: „Jednak, aktualne badania wykazują obecność wielu zamienników PFCs oraz nowych, nieidentyfikowanych dotąd związków fluoroorganicznych [70].”,

- str. 20: „Należy przy tym zaznaczyć, że do związków mającym negatywny wpływ na zdrowie człowieka zalicza się również związki, które nie należą do listy 16 substancji wyróżnianych przez USEPA.” - powinno być: „Należy przy tym zaznaczyć, że do związków mających negatywny wpływ na zdrowie człowieka zalicza się również związki, które nie należą do listy 16 substancji wyróżnianych przez USEPA.” oraz „Związki należące do PFCs (...) dotyczące szkodliwości tych substancji oraz dróg narażenia na związki PFCs jest niewielka [83].” - powinno być: „Związki należące do PFCs również mogą mieć niekorzystny wpływ na zdrowie ludzi, a świadomość społeczeństwa dotycząca szkodliwości tych substancji oraz dróg narażenia na związki PFCs jest niewielka [83].”,

- str. 27: „Wytwarzanie związków o silnym potencjalnie utleniającym możliwe jest również przy zastosowaniu procesów elektrochemicznych (...)” - powinno być: „Wytwarzanie związków o silnym potencjale utleniającym (...)”.
- str. 30: „Wraz ze wzrostem odległości od wnętrza pęcherzyka temperatura oraz ciśnienia maleje (...)” - powinno być: „Wraz ze wzrostem odległości od wnętrza pęcherzyka temperatura oraz ciśnienie maleje (...)”.
- str. 33: „Jest to spowodowane głównie przez zanik kawitacji akustycznej (...)” - powinno być: „Jest to spowodowane głównie przez zanik kawitacji akustycznej (...)”.
- str. 34: „Wśród tych substancji wyróżnia się m.in mikrozanieczyszczenia organiczne (...)” - powinno być: „Wśród tych substancji wyróżnia się, m.in. mikrozanieczyszczenia organiczne (...)”.
- str. 35: „Zastosowanie ultradźwięków stanowi skuteczną metodą eliminacji mikrozanieczyszczeń organicznych pochodzących z różnych źródeł” - powinno być: „Zastosowanie ultradźwięków stanowi skuteczną metodę eliminacji mikrozanieczyszczeń organicznych pochodzących z różnych źródeł”.
- str. 41: „Sonikator umożliwia nadźwiękawianie próbek z maksymalną mocą akustyczną równą 500 W oraz maksymalną amplitudą drgań wynoszącą 115  $\mu\text{m}$ .” - powinno być: „Sonikator umożliwia nadźwiękawianie próbek z maksymalną mocą akustyczną równą 500 W oraz maksymalną amplitudą drgań wynoszącą 115  $\mu\text{m}$ .”.
- str. 43: „Do roztworów o objętości dodano 10, 20 i 50 g piasku kwarcowego oraz szkła aktywowanego w ilości 50 g.” - nie podano objętości.
- str. 50: „W celu określenia wpływu parametrów operacyjnych sonifikacji na efektywności usunięcia mikrozanieczyszczeń przygotowano roztwory na bazie wody zdejonizowanej” - powinno być: „W celu określenia wpływu parametrów operacyjnych sonifikacji na efektywność usunięcia mikrozanieczyszczeń, przygotowano roztwory na bazie wody zdejonizowanej”.
- str. 54: „Po 5, 10 oraz 20 min prowadzenia procesu również dla BPA był związkiem, dla którego uzyskano najwyższy stopień eliminacji” - powinno być: „Po 5, 10 oraz 20 min prowadzenia procesu również BPA był związkiem, dla którego uzyskano najwyższy stopień eliminacji”.
- str. 57: „Po 5 oraz 10 min nadźwiękawianiu maksymalny efekt toksyczny zaobserwowano w próbkach w których zastosowano moc 51 W” - powinno być: „Po 5 oraz 10 min nadźwiękawiania maksymalny efekt toksyczny zaobserwowano w próbkach, w których zastosowano moc 51 W”.
- str. 62: „Otrzymane wartości pozwalają na klasyfikacje próbek poprocesowych jako niskotoksyczne” - powinno być: „Otrzymane wartości pozwalają na klasyfikację próbek poprocesowych jako niskotoksyczne”.
- str. 67: „W związku z tym czas połowicznego rozpadu tych substancji usuwanych z roztworów sporządzonych na bazie wody jeziora bezodpływowego oraz kanału był średnio niższy o 2,6 min niż w roztworach sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej” - powinno być:



„W związku z tym, czas połowicznego rozpadu tych substancji usuwanych z roztworów sporządzonych na bazie wody z jeziora bezodpływowego oraz kanału był średnio niższy o 2,6 min, niż w roztworach sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej.”,

- str. 68: „Matryca ta cechowała się ponadto najwyższym efektem toksycznych uzyskanym w niniejszym etapie badań (...)” - powinno być: „Matryca ta cechowała się ponadto najwyższym efektem toksycznym uzyskanym w niniejszym etapie badań (...)”.

- str. 73: „Maksymalna wartość tego parametru (0,013/min) uzyskano w przypadku EE2 ora zastosowaniu najwyższej dawki ozonu” - powinno być: „Maksymalną wartość tego parametru (0,013/min) uzyskano w przypadku EE2 oraz zastosowaniu najwyższej dawki ozonu”.

- str. 75: „Dodatkowo według Lee i in. [208] produktów tych może być od kilku do dziesiątek razy więcej niż związku macierzystego którego powstają” - powinno być: „Dodatkowo według Lee i in. [208] produktów tych może być od kilku do dziesiątek razy więcej niż związku macierzystego z którego powstają”.

- str. 79: „Ponadto uzyskana wartość stałej szybkości reakcji była przynajmniej dwukrotnie wyższa w procesie US/O<sub>3</sub> w porównaniu do procesu ozonowania niezależnie od dawki ozonu oraz analizowanej substancji” - powinno być: „Ponadto, uzyskana wartość stałej szybkości reakcji była przynajmniej dwukrotnie wyższa w procesie US/O<sub>3</sub>, w porównaniu do procesu ozonowania, niezależnie od dawki ozonu oraz analizowanej substancji”.

- str. 83: „Średni wzrost efektywność procesu podczas zastosowania najwyższej ilości piasku (...)” - powinno być: „Średni wzrost efektywności procesu podczas zastosowania najwyższej ilości piasku (...)” oraz „Należy jednak zaznaczyć, że w badaniach zaobserwowano niewielki wpływ ilość zastosowanego piasku czas połowicznego rozpadu szkodliwych substancji (...)” - powinno być: „Należy jednak zaznaczyć, że w badaniach zaobserwowano niewielki wpływ ilości zastosowanego piasku na czas połowicznego rozpadu szkodliwych substancji (...)”.

- str. 87: „W związku z tym najwyższą stałą szybkości reakcji przy zastosowaniu najwyższej dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zaobserwowano w przypadku BPA (...)” - powinno być: „W związku z tym, najwyższą stałą szybkości reakcji przy zastosowaniu najwyższej dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zaobserwowano w przypadku BPA (...)”.

- str. 92: „Rys. 38.. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody opadowej poddanych procesowi US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacz (...)” - powinno być: „Rys. 38. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody opadowej poddanych procesowi US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza (...)”;

- str. 93: „Związki te często są trudnobiodegradowalne (...)” - powinno być: „Związki te często są trudno biodegradowalne (...)”.

- str. 94: „Podczas sonikacji roztworów wody w kanału oraz wody z jeziora bezodpływowego uzyskano zbliżoną efektywność tej metody” - powinno być: „Podczas sonifikacji roztworów wody z kanału oraz wody z jeziora bezodpływowego uzyskano zbliżoną efektywność tej metody”.

## **Wnioski końcowe**

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pana mgr inż. Jakuba Copik „Badania nowych technologii oczyszczania strumieni wodnych pod kątem eliminacji mikrozanieczyszczeń” spełnia wymagania określone Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r., poz. 742, z późn. zm.).

Uważam, że doktorant posiada odpowiednią wiedzę oraz pozyskał umiejętność prowadzenia badań naukowych, w dyscyplinie naukowej Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka. Przedstawione powyżej uwagi krytyczne posiadają charakter dyskusyjny i nie wpływają negatywnie na wartość merytoryczną przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej.

Wniosuję o przyjęcie rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Jakuba Copik „Badania nowych technologii oczyszczania strumieni wodnych pod kątem eliminacji mikrozanieczyszczeń” i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

*Jakub Marini*