

dr hab. inż. Magdalena Gajewska, prof. nadzw. PG
Politechnika Gdańska
Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska
Katedra Technologii Wody i Ścieków

Gdańsk, 14 stycznia 2019r

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Małgorzaty Kidy
„Wykorzystanie pola ultradźwiękowego w procesach chemicznego usuwania
ftalanu di(2-etyloheksylu) w matrycach osadów dennych”

1.0 Podstawa opracowania

Formalną podstawą przygotowania niniejszej recenzji jest pismo Pana dr hab. inż. Bartosza Millera, Prodziekana ds. Nauki i Rozwoju Wydziału Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej z dnia 12 grudnia 2018 r., powołujące mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Kidy.

Merytoryczną podstawą opracowania jest rozprawa doktorska w formie oprawionego manuskryptu, składająca się z 220 stron tekstu.

2.0 Umiejscowienie tematyki badawczej

Recenzowana praca dotyczy bardzo aktualnego problemu usuwania ze środowiska nowo pojawiających się zanieczyszczeń środowiska (NZŚ), które najczęściej należą również do grupy trwałych związków organicznych (TZO). Mianem NZŚ określane są zanieczyszczenia środowiska, których obecność w środowisku i ryzyko jakie stwarzają dla organizmów żywych są dopiero badane i wyjaśniane. Są to substancje pochodzenia naturalnego lecz przede wszystkim pochodzenia antropogenicznego, wchodzące w skład wyrobów produkowanych przemysłowo na dużą skalę. Wiele z nich jest składnikiem produktów stosowanych codziennie w gospodarstwach domowych, hodowlanych czy w rolnictwie. NZŚ mogą dostać się do środowiska na różnych etapach ich wytwarzania, wykorzystania czy utylizacji. Wiele z nich pojawia się w środowisku w następstwie przemian innych związków chemicznych. Analizowany ftalanu di(2-etyloheksylu) należy do grupy plastyfikatorów i jest wykrywany we wszystkich komponentach środowiska przyrodniczego. Wykazuje on szkodliwość przewlekłą co w połączeniu z jego wszechobecnością w środowisku stwarza istotne zagrożenie dla zdrowia ludzi. Jednocześnie konwencjonalne procesy usuwania zanieczyszczeń nie zapewniają usuwania NZŚ lub w ich wyniku powstają jeszcze bardziej szkodliwe półprodukty przemiany NZŚ. Zatem podjęta przez Doktorantkę tematyka badawcza jest bardzo aktualna i może przyczynić się do poprawy stanu środowiska przyrodniczego. Zastosowanie metod

dogłębionego utleniania, do usuwania trwałych związków organicznych jest metodą relatywnie nową, a zatem poszukiwanie modyfikacji i usprawnień tej metody jest innowacyjne. W pracy przeprowadzono bardzo szerokie badania w skali laboratoryjnej w celu analizy oddziaływania różnych czynników na proces usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) w procesach dogłębionego utleniania z zastosowaniem różnych konfiguracji w tym z zastosowaniem innowacyjnej, zaproponowanej przez Doktorantkę, metody intensyfikacji procesu Fentona za pomocą pola ultradźwiękowego. Cenną zaletą recenzowanej pracy były badania w celu optymalizacji procesu usuwania co pozwala na oszczędność surowców, intensyfikację procesu usuwania a co najważniejsze zapobieganiu powstawania szkodliwych produktów pośrednich rozkładu ftalanu di(2-etyloheksylu).

3.0 Charakterystyka i ocena pracy

Rozprawa posiada klasyczny i logiczny układ typowy dla prac eksperymentalnych i składa się z 6 ponumerowanych rozdziałów i 6 nieponumerowanego co stanowi 220 ponumerowane strony maszynopisu. Nieponumerowane rozdziały to *Wykaz akronimów i skrótów, Literatura, Spis tabel, Spis rysunków, Załączniki, Streszczenia w j. polskim i angielskim*. Natomiast sześć rozdziałów to odpowiednio: 1- *Wprowadzenie*; 2- *Przegląd aktualnego stanu wiedzy*; 3- *Tezy i założenia pracy*; 4- *Metodyka badań*, 6- *Wyniki badań i dyskusja*. Pozycji literatury jest dużo bo aż 340 co oceniam jako imponującą liczbę zwłaszcza, że w większości jest to literatura międzynarodowa z ostatnich 10 lat.

W rozdziale 1 zatytułowanym „*Wprowadzenie*” (nieco ponad stronę tekstu) mgr inż. Małgorzata Kida w sposób zwięzły i wystarczający uzasadnia znaczenie podjętego zadania badawczego. Następnie w kolejnym rozdziale 2 (który stanowi 46 stron) Doktorantka scharakteryzowała obecny stan wiedzy systematyzując go tematycznie w pięciu podrozdziałach. Zagadnienie omawiane w tym rozdziale zostały rozważnie dobrane i starannie omówione, tak że stanowią dobrą podstawę do omówienia uzyskanych wyników.

W rozdziale 3 sformułowano cel i tezy pracy oraz przedstawiono zakres pracy. Głównym celem pracy było zbadanie przydatności wspomagania procesów dogłębionego utleniania: polem ultradźwiękowym, o częstotliwości drgań 20 kHz i maksymalnym natężeniu 5,16 W/cm², procesu z użyciem nadtlenu wodoru, klasycznego procesu Fentona i modyfikowanego procesu Fentona do usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z matrycy stałej, którą stanowiły osady denne. Badano oddziaływanie wybranych warunków procesu dogłębionych metod utlenienia osadów dennych, poprzez analizę odczynu środowiska reakcji, dawki utleniacza i katalizatora, obecności innych zanieczyszczeń organicznych, czasu reakcji, procesu sekwestracji i parametrów energetycznych pola ultradźwiękowego. Ponadto celem pracy była ocena wpływu zastosowanych konfiguracji metod dogłębionego utleniania na środowisko poprzez badanie możliwości wymywania z osadów wybranych metali i składników pokarmowych roślin, a także powstawanie produktów ubocznych podczas utleniania. W pracy

postawiono trzy tezy – wszystkie zostały poprawianie sformułowane a zaplanowany zakres badań pozwolił na ich weryfikację. Zakres badań obejmował zarówno opracowanie procedur analitycznych jak i ocenę efektywności usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z osadów dennych w różnych konfiguracjach i w obecności różnych dawek reagentów oraz substancji przeszkadzających takich jak metale ciężkie. Identyfikacja powstawania produktów ubocznych oraz wymywania wybranych pierwiastków chemicznych w wyniku zastosowanych procesów była ostatnim etapem badań. Część doświadczalna pracy zawarta między stronami 59- 155 składa się z 3 rozdziałów. W rozdziale 4.0 (liczącym 26 str.) poświęconym metodyce badań Doktorantka stara się opisać metody badawcze, zastosowane procedury i aparaturę oraz zastosowane materiały. Rozdział dość niefortunnie rozpoczyna się od spisu odczynników i materiałów co wprowadza czytającego w konsternację bo nie można tego zweryfikować nie znając obiektu badań i procedur czyli tego co pojawia się na kolejnych stronach. Swoje badania Doktorantka podzieliła na 6 etapów, które dość starannie opisała. Jednak w tej części zabrakło paru istotnych informacji, które powodują pojawienie się pytań :

1. Z jakiej głębokości pobrano osad i jak była procedura poboru, czy to próbka uśredniona ?
2. Czy to był tylko osad organiczny czy również iły, glina lub piasek stanowiły matrycę osadu ?
3. Czy pH =7,9 osadu jest charakterystyczne dla tego zbiornika przez cały rok ? Kiedy były pobrane próbki osadu, latem, zimą ?
4. Masa osadu 1g wydaje się być bardzo mała czy zatem nie ma problemu przeniesienia skali ?

Cennym aspektem wykonanej pracy było opracowanie przez Doktorantkę procedur izolacji analitów z próbek osadów i fazy wodnej.

W rozdziale 5.0 przedstawiono wyniki badań wraz z ich omówieniem. Doktorantka zdecydowała się na zestawienie tabel, odpowiednio odpisanych i pogrupowanych wg etapów i zadań badawczych, z wynikami w nieponumerowanym załączniku na końcu pracy (strony 179-219). Jednocześnie w tym rozdziale pojawia się już tylko interpretacja graficzna otrzymanych wyników, która podana jest w sposób przemyślany i ułatwiający ich dyskusję z danymi z literatury. Taki sposób prezentacji świadczy o dużej wiedzy i dojrzałości Autorki gdyż wymagał wcześniejszej interpretacji i usystematyzowania wyników. Doktorantka potwierdziła przydatność wspomagania metod pogłębionego utleniania ultradźwiękami oraz synergistyczny efekt stosowania wraz innymi reagentami i katalizatorami. Ustaliła optymalny odczyn zmodyfikowanej reakcji Fentona wspomaganą UD na wartość 3.

Ostatni ponumerowany rozdział stanowi „Podsumowanie i wnioski „ w którym w sposób bardzo syntetyczny Doktorantka scharakteryzowała najważniejsze wyniki i osiągnięcia z przeprowadzonej pracy oraz sformułowała 12 wniosków końcowych. Wszystkie wnioski są prawidłowo sformułowane i wynikają bezpośrednio z pracy.

4.0 Uwagi dotyczące pracy

Mgr inż. Małgorzata Kida zaplanowała i zrealizowała szeroki zakres pracy zarówno badań doświadczalnych (6 etapów) jak i analitycznej. Otrzymane wyniki i ich interpretacja pozwoliły na osiągnięcie zaplanowanego celu oraz pozytywną weryfikację postawionych tez.

Największe zastrzeżenia, jak już wspomniałam, budzi rozdział 4.0 (metodyka badań) nie są to jednak zastrzeżenia merytoryczne a jedynie zastrzeżenia co do sposobu wprowadzenie czytelnika w zaplanowany zakres doświadczeń w skali laboratoryjnej.

Chciałabym również prosić o odpowiedzi na następujące pytania:

1. Czy opracowana modyfikacja metody Fentona wspomagana ultradźwiękami może być stosowana do innych TZO jeśli to jakich i czy można opracować „katalog” takich zanieczyszczeń z uwagi na ich specyficzne właściwości ?
2. W jaki sposób, jeśli to możliwe, należałoby zaplanować i przeprowadzić proces oczyszczania osadów z zastosowaniem zaproponowanej metody w pełnej skali?

W pracy nie ustrzeżono się również drobnych literówek i niezręcznych sformułowań jak na przykład:

- nadźwiękowanie – trochę niezręcznie brzmi czy można stosować „sonifikacja”
- np. rys. 4.1 „zestawienie postępowania analitycznego ” to Schemat procedury analitycznej, tym bardziej, że zastawiamy coś w tabelach.

5.0 Walory poznawcze pracy

Oceniana dysertacja stanowi istotny wkład w badania polegające na poszukiwaniu skutecznych metod rozkładu i usuwania trwałych związków organicznych z różnych komponentów środowiska. Jak słusznie zauważyła Doktorantka różnego rodzaju osady (w tym również w oczyszczalniach ścieków) mają tendencją do akumulowania NZŚ należących do TZO, a istnieją obecnie nie wiele technologii, które umożliwiają ich oczyszczanie. Zanieczyszczone osady mogą stanowić wtórne źródło tych zanieczyszczeń i potencjalne ponowne zanieczyszczenie innych komponentów środowiska np. wód podziemnych czy powierzchniowych. Zatem dążenie Doktorantki do opracowania i zoptymalizowania technologii mogącej przyczynić się do poprawy jakości osadu jest bardzo cenne z praktycznego punktu widzenia.

Za najbardziej istotne dokonania Doktorantki uważam:

- opracowanie metod analitycznych izolacji i oznaczania ftalanu di(2-etyloheksylu) w fazie ciekłej i stałej
- prowadzenie badań laboratoryjnych procesu usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) z matrycy osadów w kilku testowanych konfiguracjach z zastosowaniem metod pogłębionego utleniania w kierunku rozpoznania efektywności i parametrów procesu co pozwala na optymalizację
- ocenę zastosowanych procesów w aspekcie środowiskowym (potencjalne szkodliwe produkty i półprodukty rozkładu ftalanu di(2-etyloheksylu)) i finansowym, co oznacza

połączenie wiedzy teoretycznej (naukowej) z praktyką, w konsekwencji dające nadzieję na opracowanie nowych technologii.

6.0 Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. mgr inż. Małgorzaty Kidy „Wykorzystanie pola ultradźwiękowego w procesach chemicznego usuwania ftalanu di(2-etyloheksylu) w matrycach osadów dennych” prezentuje interesujące i cenne wyniki badań o walorach poznawczych i dużym potencjale aplikacyjnym. Mimo podanych uwag krytycznych cała praca - zarówno wybrana tematyka, warsztat pracy Doktorantki w tym opracowanie metod analitycznych, zaplanowany i przeprowadzany zakres doświadczeń, ich opis oraz wnioski są poprawne i na bardzo dobrym poziomie merytorycznym.

Podsumowując moją recenzję stwierdzam, że oceniana rozprawa spełnia wymogi osiągnięcia naukowego, o którym mowa w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytułach naukowych oraz o stopniach i tytułach w zakresie sztuki (Dz. U. 2003, Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) stawiane rozprawom doktorskim oraz Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2018 poz. 1669).

Wnioskuje o dopuszczenie Pani mgr Małgorzaty Kidy do publicznej obrony rozprawy doktorskiej. Oceniana praca reprezentuje bardzo wysoki poziom merytoryczny i jest dobrze opracowana pod względem edytorskim, zatem w zależności od przebiegu publicznej obrony rozważam wniosek o wyróżnienie rozprawy.

Małgorzata Gajewska

