

**Prof. dr hab. inż. Małgorzata KABSCH-KORBUTOWICZ**  
Politechnika Wrocławska  
Wydział Inżynierii Środowiska  
Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław  
Tel.: +48 71 3202502  
e-mail: malgorzata.kabsch-korbutowicz@pwr.edu.pl

Wrocław, 10 maja 2022 r.

**Recenzja**  
**rozprawy doktorskiej mgr inż. Lucyny Lewandowskiej**  
**pt. Hybrid methods enabling elimination of organic micropollutants**  
**in water and sewage**  
**(Hybrydowe metody eliminowania mikrozanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków).**

**Podstawa opracowania**

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie JM Rektora Politechniki Koszalińskiej dr hab. Danuty Zawadzkiej, prof. PK z dnia 11 kwietnia 2022 r., zgodnie z uchwałą Senatu Politechniki Koszalińskiej nr 22/2022 z dnia 30 marca 2022 r.

**Celowość podjęcia tematu**

Pogarszająca się jakość wód naturalnych oraz obecność w nich wielu mikrozanieczyszczeń potencjalnie szkodliwych dla organizmów żywych powoduje konieczność poszukiwania nowych metod zarówno ich separowania z roztworów, oznaczania, jak i usuwania. W ostatnim okresie obserwuje się także tendencję do wykorzystania w technologii oczyszczania wody i ścieków nanomateriałów oraz materiałów pochodzenia naturalnego, które mogą być przydatne do usuwania z wody i ścieków szczególnie uciążliwych zanieczyszczeń, a ponadto ich dalsze zagospodarowanie może być mniej uciążliwe.

Do zanieczyszczeń, które przysparzają wiele problemów podczas oczyszczania wody i ścieków zalicza się barwniki, wykorzystywane w wielu gałęziach gospodarki, będące grupą związków o bardzo różnych właściwościach, co m.in. powoduje trudności w doborze skutecznych metod ich eliminacji z wody i ścieków.

Autorka przedstawionej do oceny rozprawy *Hybrid methods enabling elimination of organic micropollutants in water and sewage (Hybrydowe metody eliminowania mikrozanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków)* podjęła wielokierunkowe badania zmierzające do oceny skuteczności usuwania wybranych barwników z wykorzystaniem syntezowanych i naturalnych materiałów oraz ich połączenia z osadem czynnym lub rzęsą wodną. Dodatkowo, w ramach realizacji pracy doktorskiej opracowane zostały zmodyfikowane procedury syntezy

65

dwóch nanomateriałów (tlenku grafenu i Błękitu Egipskiego) oraz wykazano przydatność chromatografii elektroplanarnej do rozdziału i oznaczania barwników.

Celowość podjęcia pracy doktorskiej o tak aktualnej i wieloaspektowej tematyce jest jak najbardziej uzasadniona.

### **Ogólna charakterystyka rozprawy**

Przedstawiona do recenzji praca liczy 199 numerowanych strony i zawiera 53 rysunki, 12 tabel, spis 280 cytowanych źródeł literaturowych oraz uzupełniona jest o zestawienie publikacji, których współautorką jest doktorantka, spis stosowanych oznaczeń, jak również zawiera streszczenie pracy po polsku i angielsku. Na końcu rozprawy umieszczono załączniki, w tym pierwsze strony wybranych publikacji Doktorantki. Rozprawa została napisana po angielsku.

Niezrozumiałym i bardzo utrudniającym czytanie i analizę dysertacji jest umieszczenie wszystkich tabel i rysunków na końcu pracy, a nie ich włączenie w tekst omawiający te elementy. Taki układ jest akceptowalny dla publikacji przesyłanych do druku, ale już w opublikowanych pracach, a taką jest przesyłana do recenzji rozprawa doktorska, nie powinien mieć miejsca.

Rozprawę podzielono na 13 rozdziałów zawierających przegląd literatury, cel pracy, opis stosowanych metod badawczych, prezentację i analizę wyników badań oraz podsumowanie (będące w rzeczywistości obszernym streszczeniem pracy). Brak jest natomiast jednoznacznie sformułowanych wniosków końcowych wynikających z przeprowadzonych prac.

W rozdziale pierwszym Autorka przedstawiła podstawowe informacje na temat występowania mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym oraz metod ich usuwania. Rozdział ten zawiera także charakterystykę barwników, będących jednym z mikrozanieczyszczeń stwierdzanych w wodach i ściekach oraz omówienie stosowanych metod ich usuwania. Niepotrzebnie w rozdziale tym omówione zostały także właściwości czterech barwników (żółcień pomarańczowa, zieleń malachitowa, czerwień koszenilowa – Ponceau 4R i błękit brylantowy), których skuteczność eliminacji Doktorantka analizowała w ramach przeprowadzonych badań. Informacje te powinny się znaleźć w rozdziale opisującym zastosowane w badaniach materiały i odczynniki. Rozdział pierwszy zawiera także omówienie nanomateriałów, biopolimerów i biomateriałów, które mogą być wykorzystane do usuwania mikrozanieczyszczeń z wody i ścieków. Brak jest natomiast uzasadnienia dla zamieszczenia we wstępnej części rozprawy rozdziału 1.5, omawiającego układ technologiczny oczyszczalni ścieków Jamno. Informacje te niczego nie wnoszą do pracy, a fakt iż w badaniach eksperymentalnych wykorzystano osad czynny pochodzący z tej oczyszczalni wystarczyło zamieścić przy omawianiu ma-

teriałów wykorzystanych w badaniach. Rozdział 1.6 zawiera skrótove omówienie wykorzystania procesów hybrydowych do usuwania mikrozanieczyszczeń (głównie barwników) z roztworów wodnych.

Rozdział 2. zawiera sformułowane przez Autorkę cele pracy. Uważam, że biorąc pod uwagę specyfikę barwników, będących przedmiotem badań, już na tym etapie należało wyraźnie wskazać, że ich usuwanie będzie rozważane w rozprawie, a nie używać ogólnego określenia „mikrozanieczyszczenia”.

W rozdziale 3. omówiono zastosowane materiały i metody badawcze. W sposób przypominający bardziej spis magazynowy zestawiono w rozdziale 3.1. użyte w badaniach reagenty i sprzęt pomiarowy, bez wskazania do jakich pomiarów lub eksperymentów zostały one użyte. Rozdział 3.2 zawiera omówienie metodyki separacji barwników z wykorzystaniem chromatografii elektroplanarnej, zaś rozdział 3.3. omawia sposób realizacji testów usuwania błękitu brylantowego z wykorzystaniem hybrydowych procesów łączących osad czynny (brak jest informacji na temat stężenia biomasy w próbkach) lub rzęsę wodną i wybrane dodatki (tlenek grafenu, węgiel aktywny,  $\beta$ -cyklodekstryna, celuloza mikrokrystaliczna, Błękit Egipski, pyłek sosnowy, puch mniszka lekarskiego). Rozdział ten powinien także zawierać omówienie procedury przygotowania tlenku grafenu i Błękitu Egipskiego (co zostało zasygnalizowane w tytułach rozdziałów 3.4.1. i 3.4.2), ale z niezrozumiałych powodów te informacje zostały zamieszczone w rozdziale 4., który zgodnie z jego tytułem i przyjętymi zasadami powinien zawierać jedynie prezentację i omówienie uzyskanych wyników badań.

Rozdział 4. zawiera omówienie uzyskanych wyników przeprowadzonych prac. Pierwszym z elementów, które zostały w tym rozdziale przedstawiony (podrozdziały 4.1 i 4.2) jest sposób wytworzenia i właściwości uzyskanych nanomateriałów (tlenek grafenu i Błękit Egipski), które w dalszych etapach pracy miały zostać użyte jako materiały do usuwania barwników z roztworów wodnych. Autorka wykazała, że sposób suszenia zsyntetyzowanego tlenku grafenu ma wpływ na jego właściwości. O ile omówienie właściwości uzyskanego tlenku grafenu jest satysfakcjonujące, o tyle analiza pomiarów właściwości dwóch typów wytworzonego Błękitu Egipskiego pozostawia wiele do życzenia. Wątpliwości budzi także zakwalifikowanie uzyskanego tlenku grafenu do grupy nanomateriałów (zgodnie z normą ISO/TS 80004-1:2015 nanocząsteczki to elementy, których co najmniej jeden wymiar nie jest większy od 100 nm, zaś w tab. 5. podano, że średni wymiar GO to 20253 nm). Rozdziały 4.3 i 4.4 (dlaczego tytuły tych rozdziałów są praktycznie jednakowe ?) poświęcone zostały omówieniu przeprowadzonych prac nad wykorzystaniem chromatografii elektroplanarnej do rozdziału barwników. Badania opisane w podrozdziale 4.3 miały za zadanie określenie wpływu rodzaju fazy stacjonarnej oraz parametrów prowadzenia analizy na efektywność rozdziału analizowa-

nych barwników. Zgodnie z przyjętymi zasadami metodyka tych badań powinna być omówiona w rozdziale 3., gdzie poza charakterystyką testowanych faz stałych powinny być też omówione wszystkie inne parametry, w tym ich zakresy. Rozdział 4.4 opisuje wyniki prac nad użyciem tlenku grafenu, jako dodatku do fazy stałej w chromatografii elektroplanarnej, przy separacji barwników. Podobnie jak w rozdziale 4.3 sposób przeprowadzenia tych eksperymentów, w tym zakresy zmienności testowanych parametrów, powinny się znaleźć w rozdziale 3. Badania te pokazały, że modyfikacja warstw celulozowych tlenkiem grafenu pozwala na ich użycie jako selektywnych sorbentów, np. w zastosowaniach analitycznych.

Dopiero w rozdziale 4.5 Autorka przechodzi do omówienia wyników eksperymentów nad usuwaniem wybranych barwników (będących reprezentantem mikrozanieczyszczeń) z roztworów wodnych przy zastosowaniu hybrydowych systemów/materiałów. Wstępne eksperymenty w ramach tego etapu badań miały za zadanie ocenę skuteczności usuwania barwników na drodze adsorpcji na liofilizowanym tlenku grafenu, węgłu aktywnym,  $\beta$ -cyklodekstrynie, celulozie mikrokrystalicznej, Błękitie Egipskim, pyłku sosnowym i puchu mniszka lekarskiego. Ze względu na stwierdzoną małą skuteczność usuwania błękitu brylantowego na drodze adsorpcji na testowanych materiałach w kolejnych etapach badań postanowiono określić skuteczność eliminacji tego barwnika łącząc wcześniej używane materiały z osadem czynnym lub rzęsą wodną. I w tym momencie pojawiają się największe wątpliwości odnośnie możliwości oceny przesłanej mi do recenzji rozprawy, ponieważ tekst tego rozdziału jest praktycznie kopią tekstu zamieszczonego w publikacji Paweł K. Zarzycki, Lucyna Lewandowska, Bożena Fenert, Krzysztof Piaskowski and Janusz Kobaka „Investigation of Hybrid Methods for Elimination of Brilliant Blue Dye from Water Phase Using Various Nanomaterials Combined with Activated Sludge and Duckweed”, *Nanomaterials* 2021, 11, 1747 (<https://doi.org/10.3390/nano11071747>). Jest to publikacja wieloautorska, której współautorką (jedną z pięciu) jest mgr inż. Lucyna Lewandowska. Dosłowne powielenie tekstu wcześniej opublikowanej pracy (co np. ma miejsce w wypadku rozdziału 4.5.2.) jest w ogóle niedopuszczalne, zaś wobec faktu iż jest to publikacja wieloautorska, a stopień doktora, zgodnie z zapisem w ustawie, nadawany jest za indywidualne osiągnięcie, uniemożliwia mi ocenienie zasadniczej części rozprawy. Dodatkowe zastrzeżenia budzi fakt, iż rozdział, który miał odpowiedzieć na pytanie wynikające z tytułu rozprawy „Hybrid methods enabling elimination of organic micropollutants in water and sewage”, czyli czy możliwe jest eliminowanie z roztworów wodnych wybranych mikrozanieczyszczeń z użyciem metod/układów/materiałów hybrydowych jest potraktowany w rozprawie bardzo marginalnie (uważam, że proporcje poszczególnych elementów części badawczej pracy nie są właściwe).

Pracę kończy rozdział 5., który nie zawiera wprost sformułowanych wniosków wynikających z przeprowadzonych eksperymentów i analiz, a jest obszernym streszczeniem rozprawy.

### **Podsumowanie i wniosek końcowy**

W podsumowaniu recenzji pragnę podkreślić, że tematyka, którą zajęła się mgr inż. Lucyna Lewandowska w przedłożonej mi do oceny rozprawie doktorskiej jest bardzo aktualna i znacząca z punktu widzenia poznawczego i aplikacyjnego. Jednakże wobec wskazanych w recenzji uwag dotyczących zarówno strony redakcyjnej, jak przede wszystkim merytorycznej, a szczególnie wobec faktu, iż nie jestem w stanie określić, które z prezentowanych w rozprawie elementów są indywidualnym osiągnięciem Autorki, wnioskuję do organu Politechniki Koszalińskiej odpowiedzialnego za przeprowadzenie przewodu doktorskiego o rozważenie możliwości skierowania rozprawy do poprawy i uzupełnienia. Poprawiona wersja pracy powinna zawierać pełne omówienie przeprowadzonych badań oraz analiz i w sposób nie budzący wątpliwości pokazywać wkład Doktorantki w rozwiązanie analizowanego problemu.

*Prof. dr hab. inż. Andrzej Kozłowski*