

## Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Sabiny Ziembowicz**  
pt. „**Wykorzystanie alternatywnych katalizatorów w procesach chemicznego usuwania  
ftalany di-n-butyłu z roztworów wodnych**”

wykonanej pod kierunkiem  
Promotora: dr hab. inż. Piotra Koszelnika  
na Wydziale Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury  
Politechniki Rzeszowskiej w Rzeszowie

Podstawą wykonania recenzji była uchwała Rady Wydziału Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej w Rzeszowie z dnia 12 grudnia 2018r. przekazana pismem z dnia 13 grudnia 2018r.

Rozprawa doktorska mgr inż. Sabiny Ziembowicz pod tytułem „Wykorzystanie alternatywnych katalizatorów w procesach chemicznego usuwania ftalany di-n-butyłu z roztworów wodnych” jest 180-stronicowym opracowaniem. W opracowaniu wyróżniono 6 głównych rozdziałów podzielonych na podrozdziały. Na początku umieszczono spis treści oraz wykaz skrótów i oznaczeń. We wstępie wprowadzono czytelnika w tematykę pracy, uzasadniając celowość podjęcia tematu. Następnie na 42 stronach zamieszczono obszerny przegląd literatury. Scharakteryzowano „nowo pojawiające się” mikrozanieczyszczenia organiczne w środowisku wodnym, estry kwasu ftalowego oraz proces Fentona i opisano osady denne. W punkcie 2 podano tezy i cele badań. W części dotyczącej metodyki badań wydzielono dziesięć podrozdziałów, przedstawiając metodykę badań technologicznych i analitycznych oraz sposób statystycznej obróbki wyników. W punkcie 4 przedstawiono wyniki badań wraz z dyskusją wydzielając cztery podrozdziały. Na zakończenie zamieszczono punkt, w którym podsumowano wyniki badań oraz sformułowano wnioski wynikające z przeprowadzonych eksperymentów. Określono także kierunki dalszych badań. Całość zamyka spis literatury, rysunków i tabel, streszczenie w języku polskim i angielskim. W spisie literatury znajdują się 308 pozycje; w tym 72% - z angielskojęzycznym tytułem (223). Wśród polskich wymieniono 4 akty prawne. Większość cytowanych pozycji zostało opublikowane w ostatnich latach. Zacytowano także 5 współautorskich publikacji Doktorantki w tematyce związanej z analityką ftalanów i ich usuwaniem z roztworów wodnych. Zatem można stwierdzić, że układ pracy jest prawidłowy i zgodny z przyjętymi zasadami redagowania rozpraw doktorskich.

W części literaturowej zatytułowanej „Aktualny stan wiedzy” scharakteryzowano mikrozanieczyszczenia, które w ostatnim okresie czasu są oznaczane w środowisku. Dotyczy to farmaceutyków, kosmetyków, retardantów oraz składników tworzyw sztucznych, pozostałości pestycydów a także związków endokrynnie aktywnych. Następnie szczegółowo opisano estry kwasu ftalowego przedstawiając właściwości fizyczno-chemiczne oraz ich zastosowanie w produktach stosowanych w gospodarstwach domowych. Właściwości tych związków oraz szerokie zastosowanie powoduje, że są identyfikowane w takich elementach środowiska jak powietrze, wody powierzchniowe i podziemne, osady denne i odcieki ze składowisk odpadów. Podano przykładowe stężenia najczęściej oznaczanych ftalanów w tych elementach środowiska oraz dokonano przeglądu aktów prawnych w zakresie dopuszczalnych stężeń ftalanów w środowisku. Ważne w odniesieniu do tematyki pracy są informacje zawarte w podpunkcie 1.2.4 dotyczącym metod usuwania ftalanów z wody i ścieków. Zacytowano wyniki badań innych autorów dotyczące efektywności usuwania ftalanów podczas procesów fizyczno-chemicznych. Spośród tych metod opisano adsorpcję, koagulację z flotacją oraz sonolizę. Charakteryzując procesy chemiczne zamieszczono informacje na temat zaawansowanych metod utleniania chemicznych i fotochemicznych. Szczegółowo potraktowano proces Fentona opisując podstawy teoretyczne tego procesu, czynniki warunkujące jego przebieg oraz szereg modyfikacji wraz z charakterystyką metod zintegrowanych z innymi procesami jednostkowymi. Przedstawiono reakcje chemiczne zachodzące podczas klasycznego procesu Fentona oraz mechanizm utleniania związków organicznych. Spośród czynników warunkujących przebieg reakcji Fentona wymieniono odczyn środowiska, ilość nadtlenu wodoru i jonów żelaza II oraz proporcji pomiędzy nimi oraz czas reakcji i temperatura. W kolejnym podpunkcie opisano modyfikacje klasycznego procesu polegające na zastosowaniu alternatywnych źródeł nadtlenu wodoru oraz alternatywne katalizatory. W tym rozdziale najważniejsze z punktu widzenia tematyki pracy są informacje dotyczące heterogenicznego procesu Fentona z wykorzystaniem materiałów naturalnych, materiałów syntezowanych oraz specjalnie modyfikowanych. Wśród metod zintegrowanych opisano procesy łączące klasyczny proces Fentona z ekspozycją na promieniowanie UV, działaniem ultradźwięków, promieniowania jonizującego oraz procesem elektrochemicznym. W ostatnim punkcie literaturowym scharakteryzowano osady denne opisując skład chemiczny oraz sposoby ich zagospodarowania.

Po zapoznaniu się z przedstawionym przeglądem danych literaturowych można stwierdzić, że wszystkie aspekty zagadnienia ściśle związanego z przedmiotem badań własnych zostały wnikliwie rozpoznane i opisane przez Doktorantkę. Przegląd literatury oparty na aktualnych, głównie zagranicznych artykułach jest wykonany i przedstawiony ze szczególną starannością. Świadczy to o dobrych predyspozycjach Autorki do zgłębiania tematu. Dokonano bowiem szczegółowej analizy dotychczasowych doniesień na podstawie

szerokiego przeglądu publikacji innych naukowców oraz aktualnych aktów prawnych dotyczących tematyki pracy.

Kolejny punkt w dysertacji Autorka przeznaczyła na przedstawienie tez i celów pracy doktorskiej. Tezy te sformułowano następująco:

1. Istnieje możliwość skutecznego zastąpienia jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w odczynniku Fentona innymi metalami przejściowymi ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) oraz mieszaniną tych jonów. Zastosowanie wieloskładnikowych katalizatorów w odpowiednich ilościach i proporcjach zwiększy skuteczność utleniania ftalanu di-n-butyłu w roztworach wodnych i jednocześnie może spowodować obniżenie wymagań dotyczących optymalnych parametrów reakcji.
2. Osady denne mogą być zastosowane jako katalizator heterogeniczny stanowiący źródło jonów metali przejściowych (Fe, Mn, Cu), które następnie już jako katalizator homogeniczny wchodzi w reakcję z nadtlakiem wodoru tworząc odczynnik Fentona.
3. Możliwe jest efektywne wykorzystanie modyfikacji odczynnika Fentona z alternatywnym źródłem katalizatora do usuwania ftalanu di-n-butyłu z odcieków składowiskowych.

Odnosnie tezy 1. Pierwsze zdanie jest niepotrzebne, ponieważ wynika z przeglądu aktualnego stanu wiedzy opisanego w części literaturowej. W drugim zdaniu warto byłoby podać w odniesieniu do jakiego procesu skuteczność utleniania będzie zwiększona przy zastosowaniu wieloskładnikowych katalizatorów, a sformułowanie „obniżenie wymagań dotyczących optymalnych parametrów reakcji” jest nieprecyzyjne.

Celem pracy było badanie właściwości katalitycznych alternatywnych katalizatorów w klasycznym procesie Fentona oraz zastosowanie katalizatorów endogennych i katalizatorów otrzymanych z osadów dennych naturalnych i modyfikowanych jonami żelaza, manganu i miedzi do usuwania ftalanu di-n-butyłu z roztworów wodnych. Jako cele szczegółowe wymieniono zagadnienia związane z poszczególnymi etapami badań jakie podjęto w celu udowodnienia postawionych tez. Zagadnienia te obejmują badania modyfikacji klasycznej, homogenicznej reakcji Fentona poprzez zastosowanie jonów  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  (zamiast jonów  $\text{Fe}^{2+}$ ), zastosowanie 2- i 3-składnikowych katalizatorów oraz badania nad modyfikacją osadów dennych w celu uzyskania katalizatorów o różnej, kontrolowanej, zawartości żelaza, manganu i miedzi. Ponadto wymieniono badanie właściwości katalitycznych naturalnych i zmodyfikowanych osadów dennych w procesie Fentona zastosowanego do usuwania ftalanu di-n-butyłu z roztworów modelowych oraz zastosowanie wybranych osadów dennych do usuwania ftalanu di-n-butyłu z odcieków składowiskowych w heterogenicznym procesie Fentona. Cele te obejmują również zagadnienia dotyczące analityki ftalanu di-n-butyłu (DBP) w roztworach wodnych. Formułowanie celu dotyczącego przeglądu literatury nie jest potrzebne.

Kolejny punkt dysertacji to opis części doświadczalnej, w której przedstawiono charakterystykę ftalanu di-n-butyłu, stosowane odczynniki, aparaturę, przygotowanie

roztworów modelowych i materiału badawczego metodykę analityczną DBP, osadów i katalizatorów oraz metodykę badań technologicznych a także wybraną metodę analizy statystycznej otrzymanych wyników. Badania technologiczne prowadzono w warunkach laboratoryjnych z wykorzystaniem roztworów modelowych. Oznaczanie ftalanu di-n-butyłu w roztworach wodnych prowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego z detektorem FID z dodatkiem wzorca wewnętrznego. Przygotowanie próbek odbywało się poprzez ekstrakcję SPE i zatężanie w strumieniu azotu. W celu otrzymania heterogenicznych katalizatorów na bazie osadów dennych wzbogaconych dodatkową ilością jonów metali Fe, Cu i Mn stosowano wymianę jonową lub metodę impregnacji. W rozdziale, gdzie opisuje się część doświadczalną przedstawienie schematu badań technologicznych z wydzieleniem etapów i serii badań ułatwia lekturę opracowania. Podczas badań homogenicznego procesu Fentona określano wpływ dawki nadtlenu wodoru, katalizatora, wartości ilorazu Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wartości pH, stężenia początkowego DBP i czasu reakcji na efektywność usunięcia tego związku z roztworu. Badania nad zastosowaniem heterogenicznego procesu Fentona do usuwania DBP prowadzono z wykorzystaniem osadów dennych pobranych ze środowiska oraz osadów modyfikowanych metalami Fe, Cu i Mn. Analizowano wpływ dawki nadtlenu wodoru, dawki katalizatora, wartości pH roztworów, stężenia początkowego DBP oraz czasu reakcji na efektywność usuwania tego związku z roztworów wodnych i odcieków składowiskach. Ponadto przeprowadzono badania wymywania jonów w/w metali oraz wybranych anionów i kationów (Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) z zastosowanych osadów i katalizatorów do środowiska reakcji. Analizę statystyczną otrzymanych wyników prowadzono z wykorzystaniem programu MS Excel 2015. Wyznaczano średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe i współczynnik zmienności względem średniej, błąd i współczynnik zmienności oraz współczynnik determinacji dla liniowych zależności pomiędzy zmiennymi.

Wyniki jakie otrzymano realizując cel i zakres badań wraz z dyskusją przedstawiono na 67 stronach maszynopisu w rozdziale czwartym podzielonym na cztery podrozdziały. Pierwszy z nich dotyczy opracowania metodyki i walidacji metody oznaczenia ftalanu di-n-butyłu w roztworach wodnych. Ważnym elementem tej części badań jest wyznaczenie współczynnika zmienności, selektywności metody i wyznaczenie odzysku analitu. Wartości tych wskaźników wyznaczone podczas testowania metodyki mieszczą się w zakresie wyników otrzymywanych przez innych autorów oraz zalecanych w przewodniku AOAC (*Association of Official Analytical Chemists*).

Kolejna część opisu wyników dotyczy zasadniczych badań. Została podzielona na trzy podrozdziały obejmujące: zastosowanie klasycznego procesu Fentona do usuwania ftalanu di-n-butyłu z roztworów wodnych, zastosowanie alternatywnych katalizatorów oraz katalizatorów heterogenicznych w procesie chemicznego usuwania ftalanu di-n-butyłu z

roztworów wodnych. Pierwsza część tych badań obejmowała wyznaczenie najkorzystniejszych wartości parametrów procesowych na usuwanie tego związku z modelowego roztworu. Badania prowadzono przy 9 dawkach nadtlenu wodoru, trzech wartości pH roztworu, trzech dawkach jonów żelaza  $Fe^{2+}$ , pięciu proporcji pomiędzy  $H_2O_2$  a  $Fe^{2+}$ , w pięciu czasach reakcji i dla trzech wartości stężenia początkowego ftalanu di-n-butylu. Otrzymane wyniki wskazują, że w klasycznej reakcji Fentona możliwa jest całkowita degradacja ftalanu di-n-butylu. Warunkiem jest odpowiedni dobór parametrów procesowych. Jako najważniejsze w optymalizacji procesu wskazano dawki reagentów  $H_2O_2$  i  $Fe^{2+}$ , gdyż zarówno zbyt mała ilość, jak i nadmiar jest niekorzystny z punktu widzenia efektywności usuwania DBP. Na bazie tych wyników zaplanowano kolejny eksperyment modyfikując klasyczną reakcję Fentona poprzez zastosowanie alternatywnych katalizatorów. Wydzielono tutaj podrozdziały obejmujące wyniki badań z zastosowaniem katalizatorów jednoskładnikowych i wieloskładnikowych. Modyfikacja klasycznej reakcji Fentona polegała na zastąpieniu jonów  $Fe^{2+}$  poprzez zastosowanie jonów  $Cu^{2+}$  i  $Mn^{2+}$  pojedynczo oraz w mieszaninie tych jonów wraz z jonami  $Fe^{2+}$ . Przedstawiono wyniki dla 3 dawek katalizatorów, 10 różnych kombinacji katalizatorów (ilości jonów  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ), przy trzech wartościach pH, dwóch czasach trwania procesu i przy stałej dawce nadtlenu wodoru i stałym stężeniu początkowym DBP. Wyniki tej części badań wskazują, że w reakcji Fentona do degradacji DBP, jony  $Fe^{2+}$  mogą być zastąpione jonami  $Cu^{2+}$  lub  $Mn^{2+}$ , jak również może być stosowana kombinacja tych jonów, także z udziałem jonów  $Fe^{2+}$  jak w klasycznym procesie Fentona. Szczególnie dobre wyniki uzyskano przy zastosowaniu katalizatora zawierającego mieszaninę 2 lub 3 rodzajów jonów badanych metali. Następnie podjęto badania nad zastosowaniem osadów dennych jako katalizatorów heterogenicznych w reakcji Fentona. Te badania podzielono na 3 części, obejmujące zastosowanie naturalnych osadów dennych w heterogenicznym procesie Fentona, zmodyfikowanych osadów dennych do usuwania ftalanu di-n-butylu DBP z wody oraz usuwanie tego związku z odcieków składowiskowych. Badania opisane w tym rozdziale prowadzono z wykorzystaniem osadów dennych naturalnie uformowanych w dwóch zbiornikach wodnych, tj. ze Zbiornika Rzeszów i Zbiornika Solina. Na wstępie przeprowadzono badania fizyczno-chemiczne tych materiałów i sprawdzono możliwości sorbowania się DBP na osadach i na szkle laboratoryjnym. Badania zasadnicze prowadzono z wykorzystaniem nadtlenu wodoru i osadów dennych, które, jak wykazano w badaniach wstępnych, zawierały żelazo, miedź i mangan.

W drugiej części badań, w celu uzyskania odpowiedniej ilości jonów metali, powierzchnię osadów dennych modyfikowano jonami metali. Oceniano efektywność usuwania DBP przy zastosowaniu 11 katalizatorów o zróżnicowanym stężeniu jonów metali, przy stałej dawce osadów, stężeniu początkowym DBP i dawce nadtlenu wodoru przy zmiennym czasie reakcji. Następnie prowadzono wymywanie wybranych związków z osadów dennych. Dla

wybranych katalizatorów, przy wybranych wartościach parametrów procesowych badano wpływ odczynu pH, dawki nadtlenu wodoru, rodzaju katalizatora i jego dawki i stężenia początkowego DBP na efektywność usuwania tego związku z roztworów. Bardzo ważnym elementem przeprowadzonych badań była weryfikacja wyników otrzymanych w badaniach z wykorzystaniem roztworów modelowych, na roztworach rzeczywistych. Materiałem badawczym w tym przypadku były odcieki składowiskowe (surowe i wstępnie oczyszczone), które wstępnie scharakteryzowano. Do badań technologicznych wybrano cztery katalizatory, dwa naturalne osady denne oraz dwa modyfikowane dodatkową ilością jonów metali. Określono efektywność usuwania DBP przy różnych dawkach nadtlenu wodoru (3) oraz czasu reakcji (2) dla dwóch rodzajów odcieków przy ustalonych we wcześniejszych badaniach, innych parametrach procesowych. Wyniki badań potwierdziły możliwość zastosowania osadów dennych w procesie Fentona do utleniania ftalanu di-n-butylu nie tylko w roztworach modelowych lecz także w roztworach zawierających inne zanieczyszczenia. Zastosowanie osadów dennych (zawierających jony  $Fe^{2+}$ ) w procesie Fentona do oczyszczania odcieków z jednej strony stwarza możliwości wykorzystania osadów, a z drugiej – oczyszczanie/podczyszczanie odcieków nie tylko w wyniku utleniania związków organicznych lecz także w wyniku koagulacji.

Końcowym punktem rozprawy jest rozdział 5 zatytułowany *Podsumowanie i wnioski*. Wnioski te sformułowano następująco:

Wniosek 1. Odczynnik Fentona jest skuteczną i prostą w stosowaniu metodą usuwania ftalanu di-n-butylu z roztworów wodnych (odczynnik Fentona nie jest metodą).

2. Skuteczność klasycznego odczynnika Fentona zależy od wielu parametrów: pH, dawki  $H_2O_2$ , dawki katalizatora, stężenia usuwanego zanieczyszczenia i czasu reakcji. Parametry te należy ustalać doświadczalnie, gdyż optymalne wartości nie są identyczne dla każdego typu zanieczyszczenia. (wynika z przeglądu literatury). Lepszym sformułowaniem byłoby - Skuteczność klasycznego procesu w odniesieniu do badanego ftalanu zależała od....

3. Możliwe jest zastosowanie innych jonów metali przejściowych zamiast  $Fe^{2+}$  w odczynniku Fentona ( $Mn^{2+}$  i  $Cu^{2+}$ ). Katalizatory te reagują z nadtlakiem wodoru z wytworzeniem rodników hydroksylowych zarówno w roztworach o odczynie kwaśnym, jak i neutralnym. Procesy te są jednak mniej efektywne w porównaniu z klasyczną reakcją Fentona. (proponuję podać jaka jest różnica w efektywności usuwania DBP )

4. Możliwe jest skuteczne zastąpienie jednoskładnikowego katalizatora 2- i 3-składnikowymi mieszaninami katalizatorów ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) o równoważnej dawce, osiągając tę samą lub nawet wyższą efektywność degradacji ftalanu di-n-butylu (proponuję podać wartości/zakresy otrzymanej efektywności).

5. Osady denne mogą być zastosowane jako katalizator heterogeniczny stanowiący źródło jonów żelaza, manganu i/lub miedzi, które następnie już jako katalizator homogeniczny

wchodzą w reakcję z nadtlenkiem wodoru tworząc odczynnik Fentona. Modyfikacja odczynnika Fentona z wykorzystaniem osadów dennych jest skuteczna w degradacji ftalanu di-n-butylu z roztworów wodnych. Na skuteczność procesu heterogenicznego mają wpływ te same czynniki, co w klasycznej reakcji Fentona.

6. Wykorzystanie osadów dennych w reakcjach chemicznych jest alternatywnym sposobem zagospodarowania wydobytych osadów dennych zawierających duże stężenia metali ciężkich. (proponuję wymienić te metale, które badano)

7. Skład osadów dennych umożliwia wykorzystanie ich do immobilizacji metali ciężkich i otrzymania osadów/katalizatorów heterogenicznych o zróżnicowanym składzie. W niniejszej pracy metodą wymiany jonowej oraz impregnacji otrzymano szereg katalizatorów. (proponuję podać ilość modyfikowanych katalizatorów i wymienić jakie jony stosowano)

8. Modyfikacja odczynnika Fentona z wykorzystaniem naturalnych i zmodyfikowanych osadów dennych może być także zastosowana do utleniania ftalanu di-n-butylu w odciekach składowiskowych.

9. Proces Fentona może być stosowany jako metoda wstępnego oczyszczania roztworów o skomplikowanej i złożonej matrycy (odcieków ze składowisk) charakteryzujących się wysokimi stężeniami związków organicznych, które nie są w dostatecznym stopniu usuwane w konwencjonalnych metodach oczyszczania.

10. Ze względu na wymywanie się wielu związków chemicznych z osadów dennych do roztworów reakcyjnych, procesy z wykorzystaniem naturalnych osadów dennych mogą być stosowane do oczyszczania roztworów o złożonej matrycy ze względu na znikomy wpływ na końcową jakość mieszaniny poreakcyjnej (wyjaśnić dlaczego jeśli wymywa się wiele związków to mają znikomy wpływ na końcową jakość mieszaniny poreakcyjnej).

11. Proces Fentona z wykorzystaniem naturalnego, heterogenicznego katalizatora opartego na osadach dennych zawierających jony żelaza, manganu i miedzi to skuteczna i przyjazna dla środowiska metoda usuwania wybranych estrów kwasu ftalowego w roztworach wodnych. Jest alternatywną metodą niewymagającą stosowania dodatkowych odczynników chemicznych. Wykorzystanie materiału naturalnie występującego w przyrodzie daje możliwość zastosowania in situ, jest to również technologia spełniająca zasady zrównoważonego rozwoju i zielonej chemii

Analizując treść pracy, opis wyników, podsumowanie i wnioski należy stwierdzić, że tezy zostały udowodnione, cele zostały osiągnięte i podsumowane. Wnioski jednak powinny ściśle i wprost odpowiadać w pierwszej kolejności na postawioną tezę i cele badawcze i wynikać bezpośrednio z przeprowadzonych eksperymentów. Zatem byłoby celowe sformułowanie wniosków głównych oraz wniosków szczegółowych. Wnioski główne należy odnieść ściśle do tezy pracy, natomiast wnioski szczegółowe powinny odnosić się do celów i zawierać pozostałe informacje i osiągnięcia uzyskane podczas badań.

Podsumowując można stwierdzić, że Doktorantka przeanalizowała bardzo wiele próbek, przeprowadzając badania technologiczne dla roztworów modelowych i rzeczywistych. Weryfikacja na rzeczywistych ściekach jest ważnym aspektem przeprowadzonych badań. Należy tu podkreślić, że badania były szczególnie długotrwałe i praco- i czasochłonne. Doktorantka dokonała wnikliwego opisu otrzymanych wyników, uzupełniając je rysunkami (49), tabelami (55). Autorka wyczerpująco zinterpretowała wszystkie otrzymane wyniki, w tym także dokonała analizy statystycznej, co jest szczególnie istotne w pracach naukowych. Cennym elementem badań jest część analityczna czyli dopracowanie metodyki oznaczania i jej walidacja.

Warto podkreślić, że obszar badań wpisuje się w najnowsze trendy inżynierii środowiska w zakresie technologii oczyszczania ścieków polegające na poszukiwaniu modyfikacji znanych metod czy opracowaniu warunków dla efektywnego oczyszczania ścieków w zakresie zanieczyszczeń, które dotychczas nie uwzględniano. Do takich metod zalicza się metodę Fentona, a do mało przebadanych zanieczyszczeń zalicza się ftalany. Do najważniejszych osiągnięć wynikających z przeprowadzonych badań należy zaliczyć: opracowanie parametrów technologicznych procesu Fentona skutecznego w degradacji ftalanu di-n-butylu i rozpoznanie możliwości zastosowania różnych modyfikacji klasycznego procesu Fentona z wykorzystaniem alternatywnych źródeł katalizatora. Element nowatorski polega na przebadaniu możliwości wykorzystania osadów dennych w procesie Fentona. Aspektem użytecznym dysertacji jest wyznaczenie parametrów procesowych efektywnego usuwania ftalanu-n-butylu z odcieków składowiskowych. Wyniki tych badań mogą przyczynić się do uzasadnienia rozbudowy istniejących układów technicznych o dodatkowe procesy efektywne w usuwaniu nie tylko zanieczyszczeń organicznych, lecz także toksycznych trudnobiodegradowalnych mikrozanieczyszczeń jakimi są ftalany. Dlatego można stwierdzić, że rozprawa doktorska mgr inż. Sabiny Ziembowicz wnosi do dyscypliny inżynierii środowiska nie tylko elementy poznawcze, lecz także możliwości aplikacyjne, a postawione zadanie zostało potraktowane w sposób kompleksowy i wyczerpujący.

Podkreślając profesjonalne podejście Doktorantki do zagadnienia, zarówno w kwestii przeglądu literatury jak i organizacji badań, ich przeprowadzenia a także dokładnego opisu wyników oraz ich dyskusji, w rozprawie znalazły się pewne niedociągnięcia edycyjne czy nieprawidłowe sformułowania. Nie mają one jednak wpływu na moją wysoką ocenę strony merytorycznej rozprawy. Uwagi edycyjne to przykładowo:

- spis treści - brakuje rozdziałów od 4.2.1 do 4.2.6 oraz 4.3.3 oraz 4.4.4
- nieprawidłowe sformułowania: „piryt jest popularnym kamieniem należącym do gromady siarczków” (str. 43), „prawie całkowity rozkład” (str. 90), „wydajność” (tabele), „wyniki pokazują” (str. 101), parametry procesu w obowiązujących Normach, czynniki, które mają



niekorzystny wpływ na praktyczne zastosowanie (str. 145), osady denne może stanowić atrakcyjny materiał (str. 146)

- str. 70, 72 – nieprawidłowy zapis wzorów 1.30 oraz 1.31
- str.85, 86 - nieprawidłowe odwołania odpowiednio do rysunków 10, 11
- str. 93 - 5/6 linia od dołu nieskończone zdanie
- str.104 - w kontekście oczyszczania ścieków niepotrzebne jest zacytowanie rozporządzenia dotyczącego jakości wody do spożycia. W ostatnim zdaniu 2-krotnie użyto sformułowania „prowadzenie reakcji”.

Ponadto komentarza wymagają następujące zagadnienia :

- wyjaśnić dlaczego po dodaniu osadów dennych wzrasta wartość pH środowiska reakcji
- jaki jest dowód na całkowitą mineralizację di-n-butylu, podstawy opracowania schematu utleniania DBP (str. 116, 146)
- jakie czynniki ograniczają zastosowanie homogenicznego procesu Fentona w przemyśle (str. 145) i jakie są zalety wieloskładnikowych katalizatorów w porównaniu z 1-składnikowymi.

### **Wniosek końcowy**

Odnośząc się do aktualnie obowiązujących przepisów prawnych ( Dz. U 2011, Nr 84 poz. 455, Dz U z 2015 r. poz. 249, 1767, Dz U 2016 poz. 882, Dz U z 2018r. poz. 1669) rozprawa doktorska, przygotowywana pod opieką Promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w danej dyscyplinie naukowej a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Na podstawie przekazanej do recenzji rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że opracowanie otrzymane do recenzji spełnia podane warunki. Dysertacja potwierdza także wiedzę teoretyczną Doktorantki, a rzeczowe sprecyzowanie celu i zakresu badań, ich zaplanowanie i opis a także wyczerpująca interpretacja wyników i ich dyskusja świadczą o dojrzałości naukowej Doktorantki i umiejętności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Zatem wnioskuję do Rady Wydziału Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury Politechniki Rzeszowskiej w Rzeszowie o dopuszczenie mgr inż. Sabiny Ziembowicz do dalszego postępowania kwalifikacyjnego przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska.

*Manka Luborawczyk-Kalucka*