

Politechnika Koszalińska

75-453 Koszalin

ul Śniadeckich 3

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Krzysztofa Pawelca

pt. „Wiązanie fosforanów w odciekach z osadów ściekowych na sorbentach hydrożelowych w aspekcie ich przyrodniczego wykorzystania”

1. Wstęp

Przekazana mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Krzysztofa Pawelca została wykonana na Wydziale Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. W tym zakresie podjęta została uchwała nr 113 Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego z dnia 23 września 2019 roku. Uchwała ta uwzględnia art. 179 ust. 1 i 3 pkt 2b ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669, z późn. zm.) w związku z art. 14 ust. 2 pkt 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jedn. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789, z późn. zm.) w sprawie określenia sposobu postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora w macierzystej Uczelni. Promotorem rozprawy jest Pani dr hab. inż. Hanna Siwek, prof. ZUT. Rozprawa doktorska została przekazana do dalszego postępowania kwalifikacyjnego, przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora w dziedzinie nauk rolniczych, dyscyplinie **ochrona i kształtowanie Środowiska**.

2. Dorobek naukowy Doktoranta

Rozprawę doktorską mgr. inż. Krzysztofa Pawelca stanowią opublikowane i powiązane tematycznie artykuły naukowe, z których dwa artykuły zamieszczono w czasopiśmie *Przemysł chemiczny* (2017 i 2019), kolejny w czasopiśmie *Molecules* (2020) oraz w *Agronomy* (2021). Według listy MNiSW, zgodnie z rokiem ukazania się pracy, wnoszą one 255 pkt oraz 8,712 Impact Factor (IF) według bazy Journal Citation Reports (JCR) z danego roku wydania. Recenzent wysoko ocenia publikacje w wymienionych czasopismach. Tym niemniej wyraża swoją prywatną opinię dotyczącą zaniżonej aktualnie 40. punktowej

Przemysłu chemicznego (wg MNiSW). Czasopismo to jest bardzo dobrze oceniane w środowisku naukowym i winno otrzymać minimalną punktację na poziomie 70 pkt. Doktorant zamieszcza również, jako uzupełnienie dorobku naukowego publikację za 5 pkt. w *Ochronie Środowiska* pod redakcją dr inż. Jędrzeja Nyćkowiaka w ramach *Badania i Rozwoju Młodych Naukowców w Polsce*. To również świadczy o wykazaniu się Doktoranta dorobkiem naukowym, w szerszym gronie młodych specjalistów. Aktywność naukową Doktoranta uzupełniają pozostałe 4 artykuły naukowe (2017) z których można wyróżnić poświęcone zagadnieniom ochrony i rekultywacji jezior. Udział Doktoranta w opracowaniach naukowych załączonych do rozprawy doktorskiej stanowi ponad 50%.

3. Analiza dorobku naukowego Doktoranta

Procesy usuwania ze ścieków a następnie wykorzystania związków fosforu w tym fosforanów, jako substytutu nawozów mineralnych, są przedmiotem badań wielu zespołów naukowych w Polsce oraz na świecie. Doktorant trafnie dobiera z tego zakresu literaturę naukową, zgromadzoną w rozdziale poświęconym przeglądowi literatury (rozdz. 1). Podkreśla tu zjawisko nagromadzenia fosforu w glebie oraz osadach dennych ekosystemów wodnych, prowadzące do ich eutrofizacji. Powoduje to ograniczenie bioróżnorodności oraz wypłykania i zarastania zbiorników wodnych. Ilości związków fosforu obecnego w niektórych rodzajach ścieków, na etapie ich oczyszczania, mogą wynosić około 600 mg/dm^3 . Nie jest to jedyne zagrożenie dla środowiska wodnego. Równoległe z tymi zanieczyszczeniami obserwuje się często w tym środowisku obecność metali ciężkich w tym szczególnie toksycznych związków: Pb, Cd i Cr. Jedną z metod usuwania fosforu ze środowiska wodnego Doktorant wskazuje na znaną metodę strącania struwitu ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) z pomocą chlorku magnezu lub wodorotlenku magnezu. Metoda ta w środowisku ścieków jest ograniczona poprzez obecność innych metali dwuwartościowych. Tym samym bardzo trafnie Doktorant zwraca uwagę na możliwości odzyskiwania fosforu na drodze adsorpcji poprzez wykorzystanie, jako adsorbentów, związków żelaza na glinokrzemianie - alofanie. Mając na uwadze zwiększenie selektywności i wielkości adsorpcji jonów fosforanowych modyfikuje glinokrzemiany, wbudowując w ich strukturę jony metali dwu i trzywartościowych. Zdecydowane zwiększenie wydajności sorpcyjnych tych minerałów (zeolitów) można zwiększyć modyfikując je solami glinu. Innymi adsorbentami jonów fosforanowych w środowisku wodnym mogą być adsorbenty alginianowe. Alginian sodu to naturalny, biodegradowalny polisacharyd otrzymywany z glonów, głównie

brunatnic. Cząsteczki alginianu tworzą kopolimer zbudowany z reszt kwasu β -D-mannuronowego i α -L-guluronowego, połączonego wiązaniami glikozydowymi. Tworzą one wówczas elastyczne i miękkie lub sztywne żele. Zawierają one grupy karboksylowe a tym samym wykazują duże powinowactwo do kationów metali w tym żelaza (III) a też do jonów fosforanowych. Reakcja ta zachodzi w szerokim zakresie pH (od 4 do 10) oraz w zmiennych warunkach redox. Doktorant wskazuje na bardzo duże możliwości sorbowania metali ciężkich w przypadku gdy alginiany są sieciowane chlorkiem wapnia. Właściwości adsorpcyjne alginianów Doktorant wykorzystuje praktycznie, prowadząc badania w zakresie usuwania fosforu ze środowiska wodnego. Tym samym formułuje cel i zakres rozprawy doktorskiej uwypuklając takie elementy jak:

- Określenie przydatności wybranych adsorbentów do usuwania jonów fosforanowych z ciekłych produktów przetwarzania ścieków.
- Badania wpływu aktywacji jonami żelaza(III) tobermorytu na powinowactwo sorpcyjne jonów fosforanowych do otrzymanego adsorbentu w tym alginianowym żelowanym chlorkiem żelaza (III) (Alg/Fe).
- Badania konkurencyjności adsorpcji jonów fosforanowych z wybranymi metalami toksycznymi.
- Przeprowadzenie wstępnych badań aplikacyjnych nad możliwością zastosowania wzbogaconego w fosfor adsorbentu Alg/Fe, jako preparatu nawozowego poprzez ocenę jego wpływu na wzrost i skład chemiczny rośliny modelowej życicy wielokwiatowej, odmiany Turtetra w porównaniu ze zróżnicowanym nawożeniem mineralnym w warunkach doświadczenia wazonowego.

Wymienione cele odpowiadają poszczególnym etapom badań laboratoryjnych. Pierwszy etap badań pozwolił na analizę kinetyki procesu z uwzględnieniem czasu, po którym ustala się stan równowagi, opisany optymalnym modelem izotermi dla którego wyznaczono jej parametry. Wyniki badań drugiego etapu dotyczyły adsorpcji jonów metali w układzie Alg/Fe i zostały również opisane modelem kinetycznym i modelem izotermi adsorpcji. Wyniki badań z trzeciego etapu pozwoliły na wyznaczenie parametrów adsorpcji jonów fosforanowych. Czwarty etap badań poszerzono o wykorzystanie adsorbentu Alg/Fe wzbogaconego o jony fosforanowe, pochodzące z odcieków z prasy osadów ściekowych jako preparatu nawozowego Alg/Fe/P. Preparat ten wykorzystano w doświadczeniach wazonowych porównując wpływ nawożenia preparatem Alg/Fe/P i nawozem mineralnym na plon życicy

wielokwiatowej. Badania te wykazały, że adsorbent ten po wzbogaceniu fosforem posiada właściwości nawozowe. Doktorant w rozdziale 3. wskazuje na miejsce prowadzenia badań, rodzaje używanych adsorbentów oraz preparowanych lub rzeczywistych roztworów adsorbentu. Prezentuje również parametry jakościowe wykorzystywanej w badaniach odcieków pobranych z prasy oczyszczalni ścieków w Nowogardzie. Odcieki te wzbogacane były związkami fosforu (fosforanami) o składzie umożliwiającym dalsze badania modelowe. Wymienia tu grupę metali ciężkich oraz inne składniki badanego odcieku. W grupie tej występował również toksyczny kadm tworzący związki octanu kadmu. Drobny komentarz do tego związku recenzent zamieści w posumowaniu recenzji. Jak można zauważyć Doktorant szczegółowo dalszych badań dotyczących metodyk badawczych w tym sposobu aktywacji tobermorytu, kinetyki procesów adsorpcji, sposobu wyznaczania izoterm adsorpcji, jak również niezwykle interesujących i ważkich dla całej rozprawy wykonał na podstawie doświadczeń wazonowych, które potwierdzają przyjętą hipotezę o możliwościach aplikacji preparatu alginianowego jako nawozu fosforowego. Można zauważyć, że poszczególne badania, szczególnie pozwalające na ocenę tego preparatu, wykonał korzystając z wysokosprawnej aparatury analitycznej oraz właściwych metod analitycznych w tym: spektrofotometrycznych (spektrofotometr UV/Vis) oraz metody spektrometrycznej (ASA) korzystając ze spektrometru Solar S4 z atomizacją w płomieniu acetylenowo – powietrznym. Jak już wspomniano wyniki badań kinetyki adsorpcji jonów fosforanowych i wybranej grupy metali opracowany został z wykorzystaniem tzw. izoterm Langumira – Freundlicha. Korzystał również przy obliczaniu poszczególnych parametrów z metody najmniejszych kwadratów, natomiast analizę dopasowania dla najlepszej izotermy z wykorzystaniem regresji liniowej, skorygowanej współczynnikiem determinacji R^2 . Istotność obliczonych parametrów funkcji regresji oceniana była przy zastosowaniu testu t – Studenta. W przypadku analizy wyników badań wazonowych wykorzystał dwuczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Obliczenia te Doktorant wykonał przy użyciu programów Microsoft Excel i/lub Programu Statistica PL 13,3. przy poziomie istotności 0,05. Pozwoliło to na zdefiniowanie procesów wpływu aktywacji tobermorytu jonami żelaza (III) na kinetykę oraz wielkość adsorpcji jonów fosforanowych w środowisku wodnym. Szczegóły tych zjawisk Doktorant zamieścił w rozdziale 4, korzystając z obliczeń a też zestawionych w tabelach 3-5 izoterm adsorpcji Freundlicha, opisujących adsorpcję jonów fosforanowych na nieaktywowanym (TbN) oraz aktywowanym żelazem tobermorycie (TB/Fe) w roztworach modelowych oraz wodach naturalnych wzbogaconych jonami fosforanowymi. Adsorpcję jonów fosforanowych z odcieków pobranych z prasy osadów ściekowych wzbogaconych jonami fosforanowymi oraz

jonami metali najlepiej opisywał model Langumira. Okazało się, że w stanie równowagi, między poszczególnymi roztworami, większe powinowactwo jonów fosforanowych do adsorbentu Alg/Fe okazało się w warunkach braku poszczególnych dwu i trójwartościowych. Ciekawym rezultatem badań była ocena dawek filtratów. Badania wazonowe pozwoliły na ocenę poszczególnych dawek preparatów nawozowych: Alg/Fe/P oraz nawozu mineralnego (AF). Zależności te zostały zilustrowane w części tekstowej rozprawy, jak również w poszczególnych publikacjach autora. Nierozłącznym elementem rozprawy są kserokopie (5) wymienione przez recenzenta w rozdziale 2. Zamieszczone jest podsumowanie oraz wykaz literatury naukowej (64 pozycje) oraz streszczenie w języku polskim a też angielskim oraz wykaz skrótów i oznaczeń. Zamieszczenie tych informacji w rozprawie znacznie ułatwia wykonanie recenzji.

4. Podsumowanie

Publikacja dorobku naukowego w czasopismach naukowych pozwala na stwierdzenie, że prowadzone badania oraz uzyskane wyniki stanowią poważne osiągnięcie naukowe Doktoranta, na aktualnym rozwoju naukowym i mogą być kontynuowane w przyszłości. Imobilizacja jonów fosforanowych na matrycy żelowej, składającej się z alginianu sieciowanego, aktywowanej jonami żelaza (III) pozwala na zwiększenie zdolności sorpcyjnej w granicach 25%. Jednocześnie obserwuje się znaczący efekt usuwania z roztworów wodnych (odcieków) z osadu ściekowego, większości metali ciężkich w tym dwuwartościowych jonów kadmowych, ołowiowych, cynkowych i miedziowych. Nie ma wątpliwości, że adsorpcja tych metali jest zróżnicowana i korzystniejsza w wodzie odciekowej niż w wodzie destylowanej. Zapewne różnice te wynikają z rodzaju tworzących się połączeń metalo-organicznych a też wzajemnych interakcji. Zagadnienie to warto rozwijać w dalszych pracach. Doktorant częściowo odpowiada na te uwagi wskazując na wyraźne zmiany co ilustruje poprzez tworzenie szeregów aktywności, przykład powinowactwa testowanych układów: ciecz/adsorbent w kolejności malejącej $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ w wodzie destylowanej i w odcieku wzbogaconym w jony fosforanowe, przykładowo: $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. Zamiana miejscami z miedzią i ołowiem świadczy o znanym przykładzie tworzenia trwałych połączeń jonu miedziowego z jonami karboksylowymi np.: CH_3COO^- . Recenzent zastanawia się czy wzór chemiczny octanu kadmowego $(CH_3COOH)_2Cd$ pojawiający się na stronie 22 opracowania nie powinien być podany w następującej formie

$(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2\text{Cd}$. Podobny zapis występuje w załączonym czasopiśmie *Molecules* str 10, którego współautorem jest Doktorant. Być może jest to substancja traktowana jako polimer, a cząsteczka octanowa traktowana jako ligand. Tym niemniej poszukując składu chemicznego tego związku u producenta (firma EUROCHEM BGD) można zauważyć wzór bezwodnika kwasu octowego jako $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Myślę, że prawidłowy zapis reakcji dehydratacji kwasu octowego (a też innych kwasów karboksylowych) powinien być następujący $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Tym samym proszę o ewentualne wyjaśnienie w trakcie obrony rozprawy. Będąc przy ewentualnych uwagach tekstowych gotów jestem poddać pod dyskusję jedno ze zdań na str. 15 rozprawy doktorskiej – wiersz 13. Autor pisze „W efekcie już na etapie produkcyjnym rozpraszane są do środowiska ogromne ilości P” (tutaj pozycja literaturowa). Proponuję (na przyszłość) używać słowa *emitowane*, *wprowadzane* itd. w miejsce *rozpraszane*. Recenzent zdaje sobie sprawę z różnorodności językowych występujących w różnych dyscyplinach naukowych, stąd nie jest to uwaga krytyczna. Praca, w opinii recenzenta, napisana jest bardzo poprawnie. Nieliczne przejęzyczenia, chochliki drukarskie itp. nie obniżają poziomu naukowej rozprawy doktorskiej.

Rozprawa posiada szereg elementów aplikacyjnych. Jednym z nich są sugestie, że nawożenie nawozem mineralnym i adsorbentem alginianowym sieciowanym jonami żelaza (III) wzbogaconym jonami fosforanowymi w procesie adsorpcji z odcieków korzystnie wpływa na plonowanie życicy wielokwiatowej, odmiany Turtetra. Badania te procentowały informacjami, przydatnymi w zakresie zanieczyszczenia gleby związkami metali w tym żelaza i miedzi. Jednocześnie uzyskano interesującą informację o pozytywnych właściwościach adsorbentu zawierającego odcieki z osadu ściekowego, wzbogaconego jonami fosforanowymi. Pytanie recenzenta „czy tylko pochodzącymi z KH_2PO_4 czy może dotyczyć innych związków fosforanowych?”. Istotnym elementem badań Doktoranta było wykorzystanie właściwych metod spektrofotometrycznych (spektrofotometr UV/Vis) oraz metody spektrometrycznej (ASA). Należy zwrócić uwagę na wyniki badań kinetyki adsorpcji jonów fosforanowych i wybranej grupy metali, do którego wykorzystano równania izoterm Langmira – Freundlicha. Obliczenia te Doktorant wykonał przy użyciu programów Microsoft Excel i/lub Programu Statistica PL 13,3. przy poziomie istotności 0,05. Pozwoliło to na zdefiniowanie procesów wpływu aktywacji tobermorytu jonami żelaza (III) na kinetykę oraz wielkość adsorpcji jonów fosforanowych w środowisku wodnym.

5. Wnioski końcowe

Mając na uwadze stosowne akty prawne w postaci uchwały nr 113 Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego z dnia 23 września 2019 roku, która uwzględnia art. 179 ust. 1 i 3 pkt 2b ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669, z późn. zm.) w związku z art. 14 ust. 2 pkt 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jedn. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789, z późn. zm.) w sprawie określenia sposobu postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora w macierzystej Uczelni stwierdzam, że: rozprawa doktorska mgr. inż. Krzysztofa Pawelca wnosi do dyscypliny naukowej *ochrona i kształtowanie środowiska* nie tylko elementy poznawcze, lecz także możliwości aplikacyjne. Doktorant w pełni zrealizował cel i zakres rozprawy doktorskiej. Na szczególną uwagę zasługuje:

- Określenie przydatności wybranych adsorbentów do usuwania jonów fosforanowych z ciekłych produktów przetwarzania ścieków.
- Badania wpływu aktywacji jonami żelaza(III) tobermorytu na powinowactwo sorpcyjne jonów fosforanowych do otrzymanego adsorbentu w tym alginianowym żelowanym chlorkiem żelaza (III) (Alg/Fe).
- Badania konkurencyjności adsorpcji jonów fosforanowych z wybranymi metalami toksycznymi.
- Przeprowadzenie wstępnych badań aplikacyjnych nad możliwością zastosowania wzbogaconego w fosfor adsorbentu Alg/Fe, jako preparatu nawozowego poprzez ocenę jego wpływu na wzrost i skład chemiczny rośliny modelowej życicy wielokwiatowej, odmiany Turtetra w porównaniu ze zróżnicowanym nawożeniem mineralnym w warunkach doświadczenia wazonowego.

Dorobek naukowy Doktoranta potwierdza jego wiedzę teoretyczną, a sprecyzowane tezy, cel, zakres i interpretacja wyników badań, świadczy o dojrzałości naukowej Opiniowanego. Zatem wnioskuję do Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr. inż. Krzysztofa Pawelca do dalszego postępowania kwalifikacyjnego, przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora w dziedzinie nauk rolniczych, dyscyplinie **ochrona i kształtowanie Środowiska**.

Krzysztof Szymonicki