

dr hab. inż. Urszula Filipkowska, prof. UWM  
Uniwersytet Warmiński - Mazurski w Olsztynie  
Wydział Geoinżynierii  
Instytut Inżynierii i Ochrony Środowiska  
Katedra Inżynierii Środowiska  
10 – 720 Olsztyn, ul. Warszawska 117a  
tel. 89 523 48 93, e-mail: [urszula.filipkowska@uwm.edu.pl](mailto:urszula.filipkowska@uwm.edu.pl)

Olsztyn 12.04.2023 r.

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**mgr inż. Sylwii Charazińskiej**

### **Usuwanie niklu ze ścieków pochodzących z obróbki stali chromowo-niklowych**

**promotor pracy dr hab. inż. Ewa Burszta-Adamiak, prof. uczelni**  
**promotor pomocniczy: dr hab. inż. Paweł Lochyński, prof. uczelni**

#### **1. PODSTAWA FORMALNA PRZYGOTOWANIA RECENZJI**

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwii Charazińskiej przygotowana została na zlecenie Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu z dnia 16 Lutego 2023 r. na podstawie przedłożonego egzemplarza rozprawy doktorskiej.

#### **2. CHARAKTERYSTYKA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

Przedstawiona do oceny rozprawa naukowa mgr inż. Sylwii Charazińskiej stanowi cykl czterech powiązanych tematycznie oryginalnych prac opatrzonych tytułem „Usuwanie niklu ze ścieków pochodzących z obróbki stali chromowo-niklowych” Przedział czasowy publikacji manuskryptów to lata 2021- 2022.

Rozprawa doktorska przekazana do recenzji obejmuje 35 strony opisu badań i 2 załączniki, którymi są kopie publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej wraz z oświadczeniami Doktorantki i współautorów artykułów (załącznik 1) oraz dodatkowy dorobek naukowy (publikacje, konferencje i seminaria, staże naukowo-badawcze, projekty) (załącznik 2) Publikacje włączone do rozprawy doktorskiej zawierające wyniki przeprowadzonych badań to następujące prace:

- P1 – Charazińska, S., Burszta-Adamiak, E., Lochyński, P. (2021). Recent trends in Ni(II) sorption from aqueous solutions using natural materials. In *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* (Vol. 5). s. 105-138 <https://doi.org/10.1007/s11157-021-09599-5>
- P2 – Charazińska, S., Lochyński, P., Burszta-Adamiak, E. (2021). Removal of heavy metal ions from acidic electrolyte for stainless steel electropolishing via adsorption using Polish peats. *Journal of Water Process Engineering Journal*, 42. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102169>
- P3 – Charazińska, S., Burszta-Adamiak, E., Lochyński, P. (2022). The efficiency of removing heavy metal ions from industrial electropolishing wastewater using natural materials. *Scientific Reports*, 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22466-9>
- P4 – Charazińska, S., Lochyński, P., Markiewicz, M., Stolte, S., Burszta-Adamiak, E. (2022). Treatment of electropolishing industrial wastewater and its impact on the immobilisation of *Daphnia magna*. *Environmental Research*, 212, 113438. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113438>

Doktorantka we wszystkich pracach jest pierwszym autorem, co wskazuje na jej wiodącą rolę w prowadzeniu przedstawionych w rozprawie doktorskiej badań. Potwierdzają to załączone do dysertacji oświadczenia wszystkich współautorów publikacji, w których jednoznacznie wskazano na rolę Doktorantki w opracowaniu koncepcji badań, wykonanie analiz, opracowanie danych, interpretację wyników oraz przygotowanie manuskryptów. Sumaryczny IF dysertacji wynosi 35.051, zaś punkty MEiN to 480.

Cykl publikacji poprzedzony został zwięzłym i starannie przygotowanym autoreferatem, który Autorka rozpoczyna wyjaśnieniem przyczyny swojego zainteresowania problematyką metali ciężkich w środowisku oraz metodami ich usuwania ze szczególnym uwzględnieniem procesu sorpcji i sorbentów naturalnych. W drugim rozdziale Doktorantka przedstawia problem badawczy, sformułuje tezy badawcze i cel pracy. Rozdział trzeci to wykaz publikacji stanowiących rozprawę doktorską z wykazem punktów wg list MNiSW oraz MEiN, wartości IF oraz wydawnictw, w których ukazały się publikacje. W rozdziale tym znajdują się również krótkie opisy zawartości publikacji stanowiących cykl rozprawy doktorskiej. Kolejne rozdziały to: Charakterystyka ścieków technologicznych, Metodyka badawcza, Wyniki badań i dyskusja wyników, Podsumowanie i wnioski oraz Literatura. Przegląd bibliograficzny w autoreferacie oparty został na 48 źródłach, przy czym 46 to materiały angielskojęzyczne (pozostałe dwie pozycje to rozporządzenia). Przegląd literatury, który jest

zamieszczony w autoreferacie uzupełnia części wstępne (wprowadzenia literaturowe) zamieszczone w poszczególnych artykułach. Doktorantka dokonała szczegółowego i wyczerpującego przeglądu literatury powiązanej z tematyką rozprawy doktorskiej.

Oceniając całość zacytowanej literatury można stwierdzić, że przegląd opublikowanych prac związanych z tematyką badań został wykonany i przedstawiony ze szczególną starannością co świadczy to o dużym zaangażowaniu Autorki do zgłębiania tematyki badawczej. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że pierwszy artykuł stanowiący cykl rozprawy doktorskiej w którym Doktorantka podnosi wagę zagadnienia, jakim jest potrzeba poszukiwania nowych trendów i materiałów w usuwaniu niklu jest bardzo szerokim przeglądem literatury – ponad 170 pozycji.

### **3. CEL PRACY**

W autoreferacie sformułowano cel pracy i hipotezy badawcze. Głównym celem badań było określenie skuteczności materiałów naturalnych w usuwaniu jonów niklu ze ścieków pochodzących z procesów obróbki stali chromowo- niklowych. Zakres badań określony w celach szczegółowych obejmował następujące zagadnienia:

- C1. Wybór i wykorzystanie perspektywicznych materiałów naturalnych do usuwania jonów niklu ze ścieków pochodzących z obróbki stali chromowo-niklowych.
- C2. Redukcję stężenia jonów niklu w ściekach pochodzących z procesu elektropolerowania przy wykorzystaniu wybranych materiałów naturalnych.
- C3. Sprawdzenie wpływu współistniejących jonów żelaza, chromu i miedzi na skuteczność usuwania jonów niklu ze ścieków technologicznych.
- C4. Ocenę oddziaływania na organizmy wodne ścieków z procesu obróbki stali nierdzewnych po różnych etapach oczyszczania z wykorzystaniem testów immobilizacji *Daphnia magna*.

Uwzględniając planowany zakres badań sformułowano następujące hipotezy badawcze:

- H1. Wykorzystanie materiałów naturalnych w procesie oczyszczania ścieków umożliwia redukcję stężeń jonów niklu w ściekach z obróbki stali chromowo-niklowych.
- H2. Jony żelaza, chromu i miedzi, współwystępujące z jonami niklu, mają wpływ na skuteczność ich usuwania ze ścieków technologicznych.
- H3. Zmniejszenie negatywnego oddziaływania ścieków z procesu elektropolerowania stali na organizmy wodne *Daphnia magna* może być uzyskane poprzez zastosowanie borowiny w procesie oczyszczania.

Zarówno tezy pracy jak i cele główne i szczegółowe zostały sformułowane prawidłowo.

#### 4. OCENA MERYTORYCZNA PRACY

Oceniając rozprawę doktorską w zakresie kryteriów merytorycznych stwierdzam, że recenzowana praca dotyczy interesującego i aktualnego zagadnienia. Wybór tematu pracy należy uznać za właściwy głównie ze względów poznawczych. Znanych jest wiele metod oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających metale ciężkie. Metody konwencjonalne stosowane do ich usuwania takie jak: chemiczne strącanie, filtracja, wymiana jonowa czy odwrócona osmoza pomimo dużej efektywności są często nieekonomiczne. Ponadto podczas stosowania metod fizyczno-chemicznych powstają osady, których usuwanie czy oczyszczanie jest kosztowne i nie zawsze przyjazne środowisku. Alternatywą istniejących metod usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych jest wykorzystanie materiałów pochodzenia biologicznego. Z tego powodu poszukuje się metod tańszych, efektywniejszych oraz bezpiecznych dla środowiska naturalnego. Wysoki koszt sorbentów oraz trudności w ich regeneracji powodują, że praktyczne wykorzystywanie adsorpcji do oczyszczania ścieków napotyka ciągle jeszcze na szereg ograniczeń. Przyczyna tkwi najczęściej w wysokim koszcie adsorbentu, niewspółmiernym do efektów ekonomicznych oczyszczania. Nadzieją na zmianę tej sytuacji jest znalezienie taniego adsorbentu, który łatwo ulegałby regeneracji i pozwalał na wielokrotne zastosowanie lub którego cena byłaby na tyle niska by niepotrzebna była jego regeneracja, a sam zużyty adsorbent nie byłby uciążliwy dla otoczenia. Badania Doktorantki wpisują się w rozwiązanie tego problemu, która w swoich badaniach zaproponowała nowe niekonwencjonalne biosorbenty takich jak wykorzystane borowiny, skorupki jaj kurzych, skórki pomarańczy i in.

Analizując treść załączonych artykułów oraz autoreferatu należy stwierdzić, że tezy zostały udowodnione, a cele osiągnięte i podsumowane. Poszczególne eksperymenty zaplanowano kompleksowo, przeprowadzając badania technologiczne wykonując odpowiednie badania analityczne w bardzo szerokim zakresie. W zamieszczonych artykułach znajdują się wyniki poszczególnych etapów badań w formie tabel oraz przedstawione graficznie w formie przejrzystych i czytelnych rysunków. Wyniki badań autorskich porównano z wynikami innych badaczy w postaci dyskusji, w każdym opublikowanym artykule. Artykuły te są bardzo obszerne i zostały opublikowane w wysokopunktowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

Obszar badań wpisuje się w najnowsze trendy inżynierii środowiska w zakresie technologii usuwania metali ciężkich ze ścieków przemysłowych. Wyniki badań mają wartość nie tylko poznawczą, ale także aplikacyjną. Do najważniejszych osiągnięć wynikających z przeprowadzonych badań należy zaliczyć:

- zestawienie w formie schematu istotnych parametrów i ocen zalecanych do wzięcia pod uwagę przy określaniu potencjału aplikacyjnego biosorbentów Schemat ten obejmuje trzy powiązane ze sobą etapy: dane wejściowe (rodzaj materiału, masa, sposób obróbki wstępnej, stężenia zanieczyszczeń, pH, temperatura, czas), ocena ( $q_m$ , czas equilibrium, potencjał desorpcyjny, mechanizm działania,

entalpia) oraz potencjał aplikacyjny (pojemność biosorpcyjna, cena, dostępność, możliwość ponownego użycia, możliwość regeneracji, biodegradowalność, potencjał wymywania);

- przeprowadzenie proces sorpcji w szerokim zakresie początkowych stężeń metali ciężkich oraz w środowisku kwaśnym. Rozszerzenie zakresu pH wynikało z potrzeby jak najpełniejszego odzwierciedlenia rzeczywistego charakteru badanych ścieków technologicznych. Sorpcję metali najczęściej prowadzi się w środowisku alkalicznym lub obojętnym;
- ocenę skuteczności usuwania wybranych materiałów naturalnych takich jak: wykorzystane borowiny, skorupki jaj, roślina *Eclipta alba* czy alg w usuwaniu jonów niklu ze ścieków pochodzących z procesu elektropolowania;
- wyjaśnienie mechanizmów odpowiedzialnych za proces biosorpcji Ni(II) z wykorzystaniem identyfikacji grup funkcyjnych, izoterm adsorpcji i modeli kinetycznych do opisu wyników eksperymentalnych;
- sprawdzenie wpływu jonów metali żelaza, chromu i miedzi współwystępujących z jonami niklu na skuteczność usuwania jonów niklu i wykazanie, że w przypadku ścieków technologicznych z obróbki stali nierdzewnej w pierwszej kolejności usuwane są jony żelaza i chromu, a następnie niklu i miedzi. Potwierdzenie znalazło to zarówno w przypadku badań z wykorzystaniem borowiny jak i materiału roślinnego *Eclipta alba*. Uzyskane wyniki znalazły odzwierciedlenie w praktyce przemysłowej, gdzie nawet dla wysokich stężeń początkowych uzyskuje się niemal 100% redukcji stężeń jonów żelaza i chromu. W przypadku jonów niklu osiągnięcie wymaganej redukcji często stanowić może wyzwanie lub wymagać zastosowania dodatkowych etapów oczyszczania;
- określenie możliwości czterokrotnego ponownego wykorzystania zaproponowanych materiałów odpadowych w cyklach sorpcji/desorpcji;
- wykazanie, że zmniejszenie negatywnego oddziaływania ścieków z procesu elektropolowania stali na organizmy wodne *Daphnia magna* może być uzyskane poprzez zastosowanie borowiny w procesie oczyszczania. – Zastosowanie borowiny zarówno jako samodzielny jak i jako dodatkowy etap oczyszczania ścieków umożliwia redukcję stężeń metali w ściekach, a tym samym zmniejsza ich toksyczność.

Podsumowując stwierdzam, że praca pod względem merytorycznym nie budzi żadnych zastrzeżeń i napisana jest na dobrym poziomie naukowym, co jednoznacznie wskazuje na bardzo dobrą opiekę promotorów pracy. Istnieją przesłanki do stwierdzenia, że zaproponowana metoda może mieć znaczenia użytkowe a po doprecyzowaniu jak jej implementacja ma wyglądać np. zakładowych podczyszczalniach ścieków może przysłużyć się usuwaniu metali ciężkich.

Koncepcja realizacji badań nad określeniem skuteczności materiałów naturalnych w usuwaniu jonów niklu ze ścieków pochodzących z procesów obróbki stali chromowo-niklowych jest oryginalna i stanowi

osiągnięcie własne Doktorantki. Dyskusja wyników oraz wnioski zostały oparte o obszerny i bardzo starannie przedstawiony i omówiony materiał doświadczalny świadczący o dobrej znajomości zagadnień związanych zarówno z prowadzeniem badań, umiejętnością planowania eksperymentów badawczych a także umiejętności interpretacji uzyskanych wyników.

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 tekście autoreferatu znalazły się drobne niedociągnięcia edycyjne czy nieprawidłowe sformułowania. Nie mają one jednak wpływu na ocenę strony merytorycznej. Uwagi edycyjne to przykładowo:

1. Autoreferat strona 11 – Wynikiem niedopatrzenia jest zapewne brak odniesień do literatury we wstępie do autoreferatu, gdzie Autorka wymieniając i opisując materiały odpadowe stosowane do usuwania metali ciężkich powinna odnieść do literatury.
2. Autoreferat strona 25 – jest ściek przemysłowy – powinno być ścieki przemysłowe
3. Autoreferat strona 27 – brak jest wykresu usunięcia jonów metali przy wykorzystaniu suszonych i kalcynowanych skorupek jaj ze ścieków technologicznych przy wykorzystaniu dla równych stężeń początkowych – tak jak ma to miejsce w przypadku pozostałych omawianych sorbentów.
4. Autoreferat strona 28 – brak jest numeru publikacji, do której odnosi się cytowanie jest [P].

Komentarza wymagają następujące zagadnienia:

5. Proszę o wyjaśnienie metodyki prowadzenia badań w cyklach. Zarówno autoreferacie jak i w publikacji: *The efficiency of removing heavy metal ions from industrial electropolishing wastewater using natural materials*. Charazińska, S., Burszta-Adamiak, E., Lochyński, P. *Scientific Reports*, 1–16. (2022) sposób cyklicznej sorpcji/desorpcji nie pozwala ocenić przebiegu procesu. Nie jest jasne, czy badania prowadzono na podstawie ilości metalu pozostałego w roztworze po sorpcji/desorpcji czy na podstawie ilości metali zakumulowanego w sorbencie. Proszę o wyjaśnienie.
6. W publikacji *The efficiency of removing heavy metal ions from industrial electropolishing wastewater using natural materials*. Charazińska, S., Burszta-Adamiak, E., Lochyński, P. *Scientific Reports*, 1–16. (2022) proszę o wyjaśnienie sposobu wyznaczenia izoterm Langmuira i Freundlicha pokazanych na rysunku 2.
7. W rozdziale 6 autoreferatu podane liczby ukazujących publikacji dotyczących wykorzystania biomasy, sorpcji metali (jonów niklu) itp. Proszę o wskazanie na podstawie jakich baz danych przedstawione zostały zestawienia?

## 5. PODSUMOWANIE I WNIOSEK KOŃCOWY

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Sylwii Charazińskiej rozwiązuje założone zadanie naukowe dotyczące wykorzystania materiałów naturalnych do usuwania jonów metali ze ścieków rzeczywistych. Przeprowadzone badania mają w dużym stopniu oryginalny i nowatorski charakter. Temat badawczy podjęty przez Panią mgr inż. Sylwię Charazińską jest aktualny, ze względu na istniejącą konieczność poszukiwania możliwości efektywnego wykorzystania materiałów naturalnych do usuwania metali ze ścieków. Zaprezentowane w pracy rozwiązania posiadają również potencjał aplikacyjny. Zarówno tematyka badań, zastosowana metodyka, przeprowadzenie badań oraz wnioskowanie są poprawne i na dobrym poziomie merytorycznym, co to świadczy o dużych umiejętnościach Doktorantki.

Stwierdzam, że tematyka cyklu czterech prac stanowiących podstawę przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej pt., "Usuwanie niklu ze ścieków pochodzących z obróbki stali chromowo-niklowych" mieści się w dyscyplinie ochrona i kształtowanie środowiska i spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity DZ. U z 2017 r. poz. 1789) i . Zwracam się zatem do Wysokiej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka o dopuszczenie mgr inż. Sylwii Charazińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. inż. Urszula Filipkowska, prof. UWM