



POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA

Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku

Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii

ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok, tel. 667972217

Białystok, 17.06.2022

dr hab. Monika Kalinowska, prof. PB
Politechnika Białostocka
Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii

Ocena rozprawy doktorskiej

mgr inż. Lucyny Lewandowskiej pt. „Hybrydowe metody eliminowania mikrozanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków” (ang. „Hybrid methods enabling elimination of organic micropollutants in water and sewage”) wykonanej pod kierunkiem dr hab. Pawła K. Zarzyckiego

Skazenie ścieków przemysłowych toksycznymi mikrozanieczyszczeniami, w tym barwnikami, stanowi poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego oraz realne ryzyko skażenia wód powierzchniowych. Wiele barwników wykazuje niską podatność na biodegradację, osłabia przenikanie światła do wody hamując procesy fotosyntezy oraz wykazuje bioakumulację, toksyczność, a nawet kancerogenność i mutagenność zaburzając w ten sposób równowagę biochemiczną ekosystemu oraz zagrażając zdrowiu i życiu organizmów żywych. Biorąc pod uwagę wzrost zanieczyszczeń wód, stale rosnącą liczbę ludności oraz pogarszający się stan ekosystemów stajemy obecnie przed kryzysem związanym z gospodarką wodną. Zakłada się, że świat może doświadczyć 40% spadku w dostępności do wody do roku 2030, jeżeli nie zmienią się obecne trendy w zakresie zużycia wody i zarządzania zasobami wodnymi (Zgromadzenie Ogólne ONZ, 2016). Dlatego opracowanie nowych, efektywnych, nietoksycznych sposobów oczyszczania wód i ścieków jest niezwykle ważnym wyzwaniem obecnych lat i w pełni uzasadnia tematykę badań podjętą przez Doktorantkę.

Celem pracy doktorskiej Pani mgr inż. Lucyny Lewandowskiej były badania nad zastosowaniem hybrydowych metod eliminowania organicznych mikrozanieczyszczeń wód i ścieków. Wybrane przez Doktorantkę mikrozanieczyszczenia to barwniki: błękit brylantowy, czerwień koszelinowa A, żółcień pomarańczowa oraz zieleń malachitowa, które stosowane są w wielu gałęziach przemysłu (tekstylnym, spożywczym, farbiarskim, garbarskim i innych). Wybór barwników podyktowany był ich toksycznością, powszechnym zastosowaniem w przemyśle, rozpuszczalnością w wodzie (co skutkuje dużym wpływem na ekosystem wodny), możliwością tworzenia układów supramolekularnych na zasadzie „gość – gospodarz” oraz możliwością detekcji z zastosowaniem dostępnych planarnych technik separacyjnych. Dlatego dobór związków do badań uważam za uzasadniony. Należy podkreślić, że Doktorantka wyczerpująco opisała we Wstępie doktoratu zarówno motywację podjęcia tematu badań, jak i właściwie uzasadniła dobór materiału do badań.

Ciekawym podejściem zaproponowanym w pracy doktorskiej jest zastosowanie układów łączonych (hybrydowych) do usuwania mikrozanieczyszczeń z wód. Składają się one z biopolimeru, nanomateriału i żywych organizmów, włączając β -cyklodekstrynę, puch mniszka lekarskiego, pyłek sosnowy, mikrokryształiczną celulozę, węgiel aktywny, tlenek grafenu, błękit egipski oraz osad czynny i rzęsę wodną. Wszystkie one znane są ze swoich zdolności do usuwania zanieczyszczeń (w tym barwników) z wód lub tworzenia z nimi połączeń. Założenie, że zastosowanie nowych, nietoksycznych hybrydowych technik do selektywnego usuwania niskocząsteczkowych mikrozanieczyszczeń z fazy wodnej, jest ciekawym podejściem metodologicznym oraz zgodnym z polityką zrównoważonego rozwoju w ochronie zasobów wodnych.

W ramach rozprawy mgr inż. Lucyna Lewandowska wykonała badania, które można podzielić na 3 etapy:

- (1) zsyntezowała i wykonała badania strukturalne nanocząstek tlenku grafenu oraz błękitu egipskiego stosując metody spektroskopowe oraz skaningową mikroskopię elektronową,
- (2) opracowała szybką metodykę oznaczania barwników w trakcie procesów ich eliminacji z fazy wodnej z wykorzystaniem kolorimetrii i rozdzielania na płytkach mikro-TLC oraz zbadała oddziaływania międzycząsteczkowe między wybranymi adsorbentami, dodatkami nanocząstek i barwnikami za pomocą chromatografii elektroplanarnej,
- (3) zbadała układy hybrydowe bazujące na biopolimerze, nanomateriale i żywym organizmie do usuwania z fazy wodnej wybranych czterech barwników w testach 24-godzinnych (z udziałem osadu czynnego) i 16-dniowych (z udziałem rzęsy wodnej);

wyniki opracowała stosując analizy chemometryczne, w tym analizę składowych głównych.

Etap (1) syntezy nanocząstek tlenku grafenu i błękitu egipskiego został dokładnie opisany. Opierał się na metodyce przyjętej w literaturze oraz własnych modyfikacjach tego procesu. Zaproponowany w pracy proces suszenia z otrzymaniem liofilizowanych nanocząstek tlenku grafenu, poprawił jego rozpuszczalność w wodzie. Określono rozmiar i potencjał zeta nanocząstek oraz wykonano badania strukturalne za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS), spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) i spektroskopii ramanowskiej (FT-Raman). To zaawansowane i odpowiednio dobrane techniki badania nanocząstek. Etap (2) był niezbędny przed właściwymi badaniami układów hybrydowych do usuwania mikrozanieczyszczeń z próbek wodnych. Polegał on na optymalizacji jakościowych i ilościowych metod oznaczania barwników w próbkach otrzymanych podczas badań ich usuwania z fazy wodnej (metody kolorymetryczne i rozdzielania na płytkach mikro-TLC). Następnie wykorzystano chromatografię elektroplanarną do badania oddziaływań międzycząsteczkowych między wybranymi adsorbentami, dodatkami nanocząstek i barwnikami. W pierwszym etapie optymalizacji testowano różne fazy stacjonarne, w tym warstwy celulozowe, materiały na bazie celulozy oraz komercyjnie dostępne płytki do chromatografii cienkowarstwowej (TLC) z sorbentem celulozowym, żelem krzemionkowym, poliamidem, pokryte agarem lub skrobią ziemniaczaną. Pod uwagę wzięto geometrię fazy stacjonarnej, przyłożone napięcie, skład elektrolitu i pH. Następnym etapem było zbadanie w jakim stopniu dodatek nanocząstek do fazy stacjonarnej wpłynie na eliminację zanieczyszczeń z fazy wodnej. Uzyskane parametry fizykochemiczne mogą pozwolić na właściwe projektowanie układów do usuwania zanieczyszczeń z wód, bazujących na różnych aktywnych adsorbentach, szczególnie tych modyfikowanych nanocząsteczkami. Badania wykazały również, że dodatek tlenku grafenu może stanowić selektywną barierę, zmniejszającą migrację wybranych barwników w fazie wodnej. Właściwy, (3) etap badań polegał na badaniu zastosowania układów hybrydowych do usuwania barwników z fazy wodnej. W pracy przedstawiono ogólne wnioski dotyczące badanych układów oraz podjęto szczegółowe badania dotyczące barwnika błękitu brylantynowego, który nie ulegał usunięciu z fazy wodnej w stosowanych warunkach eksperymentalnych. Badania wykazały, że najlepszy efekt usuwania tego barwnika uzyskano stosując β -cyklodekstrynę w obecności rzęsy wodnej. Błękit brylantynowy tworzy z cyklodekstryną inkluzyjne kompleksy, co zwiększa bioadsorpcję takich kompleksów z wody. Wniosek ten jest niezwykle interesujący i może wyjaśniać przyczyny wzrostu usuwania błękitu brylantynowego z fazy wodnej. Należałoby podjąć dodatkowe

badania stabilności układu supramolekularnego barwnik – β -cyklodekstryna biorąc pod uwagę, np. różne wartości pH, w tym te realnie występujące w procesie usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków. Wnioski uzyskane w pracy poparte zostały analizą statystyczną, w tym analizą skupień, analizą składowych głównych i analizą czynnikową.

Doktorantka posiada wiedzę w zakresie negatywnych skutków obecności mikrozanieczyszczeń (w tym barwników) w wodach i ściekach oraz zaproponowała interesujący sposób ich eliminacji. Uważam, że dobór technik badawczych nie budzi zastrzeżeń. Mgr inż. Lucyna Lewandowska wykazała się znajomością metod syntezy chemicznej oraz nowoczesnych metod badań strukturalnych oraz analizy jakościowej i ilościowej stosowanych zarówno w naukach chemicznych jak i biologicznych. Stanowi to duży atut pracy. Jednak uważam, że dyskusja z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni, ramanowskiej czy też analizy termogravimetrycznej mogłaby być bardziej dogłębna. Przypisując dokładnie sygnały na widmach FT-IR i FT-Raman nanocząstek tlenku grafenu i błękitu egipskiego, można byłoby na podstawie ich przesunąć w widmach połączeń nanocząstka - faza stała badać sposób wiązania ze stałym sorbentem np. celulozą. Wykonanie krzywych rozkładu termicznego dla adsorbent – barwnik dostarczyłoby informacji o możliwej ich utylizacji na drodze spalania. Ich brak w obecnej pracy (która i tak jest bardzo obszerna) nie umniejsza jej jakości, a sugestia recenzenta może stanowić pewną wskazówkę w planowaniu przyszłych badań.

W celu dogłębnej analizy możliwości zastosowania wybranych adsorbentów oraz nanocząsteczek do usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń z wód należałoby przeprowadzić badania procesu sorpcji z uwzględnieniem optymalizacji tego procesu i wyznaczeniem parametrów kinetycznych, równowagowych i termodynamicznych procesu sorpcji. Czy Doktorantka planuje podjąć się dodatkowych badań w przyszłości?

Rozprawa doktorska mgr inż. L. Lewandowskiej liczy 199 stron, w tym część teoretyczna - 21 strony, część doświadczalna - 114 strony (włączając tabele i rysunki), a spis bibliograficzny zajmuje 35 stron (adekwatny do poziomu pracy, większość pozycji to publikacje o zasięgu międzynarodowym). Dalsza część pracy zawiera spis własnych publikacji i wystąpień konferencyjnych, spis stosowanych skrótów, abstrakt, streszczenie i suplement. Rozprawa zawiera 53 rysunki oraz 12 tabel. Rysunki doskonale uzupełniają treść pracy, a ich duża ilość jest w pełni uzasadniona. Tytuły rysunków są na tyle wyczerpujące, że często dostarczają pełnych informacji na temat eksperymentu, który obrazują, co uważam za duży atut pracy. Tabele są czytelne. Struktura pracy jest poprawna. Praca napisana jest zrozumiale i estetycznie wykonana, a dobór i forma prezentowanego materiału właściwe. Dyskusja

prowadzona jest kompetentnie, rzetelnie, a kolejność rozdziałów jest logiczna. Jednak Doktorantka nie ustrzegła się drobnych błędów stylistycznych i nieścisłości, które nie wpływają na ogólną jakość pracy, np.

- str. 12, linia 5 od góry; jest „This reaction has been be successfully applied for...”, powinno być „This reaction has been successfully applied for...”

- str. 15, linia 15 od dołu; jest „...that are available wit various pore size...”, powinno być „...that are available with various pore size...”

- Fig. 3, str. 88; wzór strukturalny czerwieni koszelinowej A nie jest poprawny (nie zgadza się ze wzorem sumarycznym na str. 62 w tabeli 2).

Doktorantka jest współautorką 7 artykułów z IF lub rozdziałów w książkach wydawnictwa Elsevier, Taylor&Francis i CRS Press oraz 4 doniesień na konferencjach naukowych. To bardzo dobry dorobek w przypadku młodego naukowca. Dużym ułatwieniem w ocenie wkładu Doktorantki w publikacje, które są podstawą doktoratu, byłaby krótka o tym informacja przy każdej z publikacji.

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Lucyny Lewandowskiej jest bardzo wartościowa i stanowi doskonały wstęp do dalszych badań nad zastosowaniem układów hybrydowym do usuwania mikrozanieczyszczeń z wód i ścieków. Cel rozprawy został osiągnięty. Część z prezentowanych w rozprawie wyników badań zostało już opublikowanych w postaci 2 publikacji z impact factor oraz 2 rozdziałów w książkach o zasięgu międzynarodowym. Udokumentowany dorobek naukowy na tym etapie kariery z pewnością prognozuje dalszy rozwój naukowy. Doktorantka posiada zasób wiedzy teoretycznej i umiejętność wykorzystania technik doświadczalnych, co w pełni uzasadnia samodzielne prowadzenie przez nią prac naukowych w przyszłości.

Zdaniem recenzenta przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Lucyny Lewandowskiej pt. „Hybrydowe metody eliminowania mikrozanieczyszczeń organicznych z wody i ścieków” spełnia wymagania określone pracom na stopień doktora określone w art. 14 i art. 20 ustawy z dn. 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017 r., poz. 1789 z późniejszymi zmianami), oraz § 6 ust. 1-2 Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dn. 10 stycznia 2018 r (Dz.U. z 2018 r. poz. 261) i Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dn. 20 września 2018 r w sprawie dziedzin nauki i dyscyplin naukowych oraz dyscyplin artystycznych (Dz.U. z 2018 r, poz. 1818).

W związku z powyższym zwracam się do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria środowiska, Górnictwo i Energetyka Wydziału Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji Politechniki Koszalińskiej z wnioskiem o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Lucyny Lewandowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Białystok, 17.06.2022



Dr hab. Monika Kalinowska, prof. PB