



UNIwersytet
Opolski

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052, Opole
tel. 077 452 71 00
fax 077 452 71 01
chemia@uni.opole.pl
www.chemia.uni.opole.pl

Prof. dr hab. inż. Piotr P. Wieczorek
e-mail: Piotr.Wieczorek@uni.opole.pl

Opole, 2014-08-28

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr inż. Aleksandry Fabiańskiej

zatytułowanej

„Zastosowanie elektrochemicznych metod zaawansowanego utleniania do usuwania wybranych polarnych zanieczyszczeń organicznych”

Intensywny rozwój przemysłu i gospodarki rolnej, a także wzrost miast i osiedli wymuszony przyrostem ludności jest powodem postępującego zanieczyszczenia środowiska. Ogromną i strukturalnie zróżnicowaną grupę związków stanowią organiczne zanieczyszczenia ścieków, które w wielu przypadkach są szkodliwe, lub wręcz toksyczne i charakteryzują się znaczną trwałością. Substancje organiczne, szczególnie o charakterze polarnym, nie są najczęściej usuwane w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków, a ponadto wykazują znaczną mobilność w środowisku wodnym. Do tego typu związków należą, między innymi farmaceutyki, których zużycie stale rośnie i według szacunków organizacji międzynarodowych przekracza już 100 tysięcy ton rocznie. Oprócz farmaceutyków do organicznych związków polarnych zaliczyć można również ciecze jonowe, które ze względu na interesujące i różnorodne właściwości fizykochemiczne znajdują coraz to częściej zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu jako rozpuszczalniki, dodatki do farb, elektrolity w bateriach czy środki do ekstrakcji. Ze względu na znaczną trwałość tych substancji i ich toksyczność, mogą one zalegać i kumulować się w środowisku, a tym samym stanowić istotne zagrożenie dla całych ekosystemów wodnych.

Wspomniana wyżej znaczną trwałość wymienionych związków i mało efektywne usuwanie w tradycyjnych oczyszczalniach powoduje, że poszukuje się nowych skutecznych metod ich rozkładu i usuwania ze ścieków. Do takich metod należą procesy zaawansowanego

utleniania (Advanced Oxidation Processes, AOP), w których czynnikiem utleniającym są generowane rodniki hydroksylowe. Procesy te prowadzone są zarówno w układach homogenicznych, jak i heterogenicznych wspomaganych promieniowaniem elektromagnetycznym i energią elektryczną. Szczególnie interesujący jest proces zaawansowanego utleniania elektrochemicznego. Elektroliza bowiem charakteryzuje się wieloma zaletami, takimi jak wysoka wydajność, łagodne warunki utleniania, czy łatwość automatyzacji.

Wysoka efektywność metod zaawansowanego utleniania w degradacji zanieczyszczeń organicznych była powodem podjęcia prób zastosowania AOP do degradacji wielu grup związków takich jak pestycydy, detergenty, farmaceutyki i pochodne fenolowe. Dostępne w literaturze dane dotyczące rozkładu sulfonamidów, ważnej grupy powszechnie stosowanych antybiotyków, dotyczą przede wszystkim wykorzystania metod opartych na utlenianiu z wykorzystaniem promieniowania UV w obecności katalizatorów heterogenicznych lub z wykorzystaniem metody Fentona. Niewiele jest natomiast doniesień dotyczących zastosowania elektrochemicznych metod utleniania i dotyczą one jedynie pojedynczych związków z tej grupy antybiotyków. Niewiele jest również prac dotyczących zastosowania procesów zaawansowanego utleniania do usuwania cieczy jonowych i sprowadzają się one do wykorzystania utleniania fotochemicznego i metody Fentona do degradacji tych związków. Nie ma natomiast prac dotyczących wykorzystania utleniania elektrochemicznego do rozkładu cieczy jonowych.

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Aleksandry Fabiańskiej dotyczy zatem zastosowania elektrochemicznych metod zaawansowanego utleniania do usuwania trwałych i aktywnych biologicznie zanieczyszczeń organicznych na przykładzie wybranych cieczy jonowych i farmaceutyków z grupy sulfonamidów oraz ocena jakości oczyszczonych roztworów. Ponadto obejmuje identyfikację produktów rozkładu oraz badania ekotoksykologiczne.

Oceniana rozprawa nie została napisana w klasycznym układzie pracy doktorskiej i zgodnie z przepisami opublikowanymi w Dz. U. z 2011 r. Nr 84, poz. 455, art. 13, ust. 2 stanowi spójny tematycznie zbiór 6 artykułów opublikowanych i 2 artykułów wysłanych do druku w prestiżowych międzynarodowych czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania (IF), poprzedzony Autoreferatem. Autoreferat to zwięzłe 35-cio stronicowe

omówienie wyników badań zawartych w załączonych publikacjach. W materiałach zamieszczono również oświadczenie mgr inż. A. Fabiańskiej określające wkład, rodzaj zadań i zakres prac wykonanych osobiście przez Autorkę rozprawy.

Dostarczone dokumenty, podobnie jak w rozprawach habilitacyjnych, zawierają też krótki życiorys naukowy Doktorantki, w którym oprócz dorobku naukowego, wyszczególniono osiągnięcia organizacyjne, odbyte staże naukowe, realizowane granty i otrzymane nagrody. Osiągnięcia te są imponujące i w dużej części spełniają nawet warunki stawiane kandydatom do stopnia doktora habilitowanego. Należy tu zaznaczyć udział w realizacji grantu NCN, odbycie dwóch zagranicznych staży naukowych, czy udział w organizacji międzynarodowej konferencji. Przedstawiony w dokumentacji dorobek naukowy zawiera również publikacje, które nie wchodzi w skład rozprawy doktorskiej, spis komunikatów ustnych wygłoszonych na konferencjach międzynarodowych i krajowych oraz komunikaty konferencyjne przedstawione w formie plakatów. W spisie publikacji podane są również współczynniki oddziaływania, a sumaryczny IF tych publikacji wynosi 18,143. Recenzent jest pod wrażeniem tak wartościowego dorobku Doktorantki osiągniętego w krótkim przecież czasie studiów doktoranckich. Dorobek ten został doceniony, czego efektem było uzyskanie Nagrody JM Rektora UG oraz kilku stypendiów dla najlepszych doktorantów.

Do badań oceny skuteczności elektrochemicznych metod usuwania polarnych zanieczyszczeń organicznych mgr inż. Aleksandra Fabiańska spośród sulfonamidów wybrała sulfatiazol, sulfadiazynę, sulfamerazyne, sulfametazyne i sulfadimetoksynę. Natomiast spośród cieczy jonowych pirydynowe, czyli chlorek N-butylo-4-metylopirydyniowy i chlorek N-butylo-4-dimetyloaminopirydiniowy oraz imidazolowe, chlorek 1-(2-feniloetylo)-3-metyloimidazoliowy, chlorek 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy oraz chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, a w przypadku tej ostatniej cieczy jonowej również z innymi przeciwjonami (bromkowym, tetrafluoroboranowym, heksfluorofosforanowym, trimetylosulfonowym i toluenosulfonowym). Wybór ten jest w pełni uzasadniony, ponieważ wymienione sulfonamidy to najczęściej stosowane, a tym samym najczęściej wykrywane w ściekach antybiotyki, natomiast wybrane ciecze jonowe przedstawiają struktury najczęściej badane i stosowane w skali laboratoryjnej, zatem należy się spodziewać ich szerszego zastosowania praktycznego, co spowoduje pojawienie się tego typu związków w ściekach przemysłowych. Zakres zrealizowanych badań był bardzo szeroki i obejmował zarówno

zbadanie wpływu rodzaju elektrod na skuteczność usuwania tych związków, elektrochemiczną charakterystykę domieszkowanych borem elektrod diamentowych, dobór optymalnych warunków prowadzenia procesu, zbadanie wpływu składników nieorganicznych ścieków na szybkość i skuteczność rozkładu, czy wreszcie zaproponowanie mechanizmów elektrochemicznego rozkładu na podstawie identyfikacji produktów utleniania metodami instrumentalnymi. Ponadto Doktorantka zbadła toksyczność roztworów badanych substancji przed i po elektrolizie wobec glonów zielonych (*Scenedesmus vacualantus*) i rzęsy drobnej (*Lemna minor*).

W pierwszym etapie badań Pani mgr inż. Aleksandra Fabiańska sprawdziła przydatność komercyjnie dostępnych elektrod do usuwania cieczy jonowych z roztworów wodnych, na podstawie czego wybrała do dalszych badań najlepszą, czyli elektrodę diamentową domieszkowaną borem. Opracowała optymalne warunki prowadzenia procesu rozkładu (pH, temperatura, gęstość prądowa) dla poszczególnych grup zanieczyszczeń. Następnie zbadła wpływ zarówno rodzaju kationu, jak i anionu wchodzącego w skład cieczy jonowej na efektywność procesu elektrochemicznej degradacji. Na podstawie zidentyfikowanych za pomocą LC-MS i GC-MS produktów rozkładu zaproponowała mechanizm elektrochemicznego rozkładu badanych związków. Badając toksyczność wobec glonów zielonych i rzęsy drobnej stwierdziła, że zarówno dla imidazolowych, jak i pirydyniowych cieczy jonowych toksyczność zdecydowanie się zmniejsza w trakcie procesu utleniania elektrochemicznego.

Dla drugiej grupy badanych związków, czyli sulfonamidów do elektrochemicznego rozkładu zastosowała wybraną uprzednio elektrodę diamentową domieszkowaną borem. Badając proces rozkładu stwierdziła, że wraz ze zmniejszeniem pH roztworu oraz wzrostem temperatury i gęstości prądowej wzrasta efektywność procesu rozkładu. Badając rozkład sulfonamidów w ściekach stwierdziła, że degradacja w oczyszczonych ściekach miejskich jest prawie dziesięciokrotnie szybciej w porównaniu do ścieków nieczyszczonych. Zaproponowała również mechanizm rozkładu sulfonamidów i określiła toksyczność badanych sulfonamidów przed i po elektrochemicznej degradacji.

Podsumowując Autorka stwierdza, że zastosowanie metody elektrochemicznego utleniania sulfonamidów i cieczy jonowych umożliwia efektywną degradację tych związków.

Zastosowanie zatem tej metody do oczyszczania ścieków zawierających tego rodzaju zanieczyszczenia znacząco może ograniczyć ich ilość w środowisku

Nie mam większych zastrzeżeń dotyczących merytorycznej strony publikacji przedstawionych do oceny jako rozprawa doktorska. Prace te zostały bowiem gruntownie ocenione przed opublikowaniem przez odpowiednich recenzentów, tym bardziej że zostały opublikowane w czasopiśmie o wysokiej renomie. Niemniej jednak ma dwie uwagi do dyskusji:

- zaobserwowaną inhibicję elektrochemicznego utleniania Doktorantka tłumaczy prawdopodobnym występowaniem foulingu. Mam zatem pytanie: na czym oparte jest to stwierdzenie? Czy podjęte były próby doświadczalnego potwierdzenia tego zjawiska? W związku z czym pojawia się nowe pole badawcze dotyczące tego ciekawego problemu i opracowania sposobu zapobiegania osadzaniu się produktów rozkładu na elektrodach, co jest niezwykle istotne w przypadku zastosowania opracowanej metody w praktyce.

- jakie było uzasadnienie zastosowania, oprócz sulfamerazyny, rubinu F-2B, przemysłowo stosowanego barwnika, do badania wpływu zawartości boru na efektywność utleniania związków organicznych?

Na podstawie lektury publikacji wchodzących w skład rozprawy przypuszczam, że Doktorantka sprawnie posługuje się językiem angielskim. Natomiast jeżeli chodzi o Autoreferat, to nie jest on wolny od błędów stylistycznych i literowych, w tym składni z języka angielskiego oraz określeń żargonowych, których przykłady są przedstawione poniżej:

str. 8 powinno być „nieobojetne” lub „nie są obojetne”

str. 9 sformułowanie „Ze względu, iż ciecz...” , chyba lepiej napisać „Ze względu na fakt, iż ciecz...”

str. 11 *herbicydy* to też *pestycydy*

str. 14 w. 6 powinno być „ *były monitorowane*”; w. 12 od dołu powinno być „ *Spośród*”

str. 18 w. 15 od dołu: „ *Identyfikacji produktów czego? Rozkładu? Badanych cieczy jonowych*” i dalej powinno być „ *techniki*”

str. 21 w 3.2.1 powinno być „...*ocena wpływu struktury*...”

Str. 23 w. 8 powinno być „...przypadkach...”

Str. 24 sformułowanie: „*Jedna z nich opiera się*” jest niezbyt fortunate; podobnie na str. 30

Str. 25 w.2 powinno być „...miało..”

Str. 27 w.3 powinno być „...spektroskopię..”

Str. 28 w.6 powinno być „...adsorpcję..”

Str. 30 w.7 powinno być „...głównie..”

Str. 31 w.7 powinno być „...sugeruje..”

Te usterki redakcyjne i drobne błędy nie utrudniają jednak zrozumienia tekstu i nie wpływają na moją wysoką ocenę recenzowanej rozprawy.

Podsumowując chciałbym stwierdzić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska reprezentuje wysoki poziom badań i zawiera wiele elementów nowości naukowej. Zakres badań, zawarte w niej wyniki doświadczalne, sposób interpretacji oraz wnioskowania wskazują, że mgr inż. Aleksandra Fabiańska wykazała umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych i wniosła istotny wkład w rozwój badań nad zastosowaniem elektrochemicznych metod zaawansowanego utleniania do usuwania trwałych i aktywnych biologicznie zanieczyszczeń organicznych w roztworach wodnych istotnych z punktu widzenia opracowania metody oczyszczania ścieków. Po zapoznaniu się z rozprawą mgr inż. Aleksandry Fabiańskiej **stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie wymagania stawiane w *Ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych rozprawom doktorskim* i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc pod uwagę fakt, że jest to praca nowatorska, dojrzała, będąca dorobkiem przemyśleń i systematycznych badań oraz jej wysoki poziom naukowy wnioskuję o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Fabiańskiej. Autorka wykazała bowiem, że zastosowanie metody elektrochemicznego utleniania sulfonamidów i cieczy jonowych umożliwia efektywną degradację tych związków i może być skuteczna w oczyszczaniu ścieków.

