

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Fabiańskiej  
pt. „Zastosowanie elektrochemicznych metod zaawansowanego utleniania do usuwania wybranych  
polarnych zanieczyszczeń organicznych”  
wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego  
pod kierunkiem dr hab. Ewy Siedleckiej, prof. UG

Rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Fabiańskiej poświęcona jest problematyce elektrochemicznych metod neutralizowania organicznych polarnych zanieczyszczeń obecnych w wodach ściekowych.

Stosowane obecnie mechaniczne metody oczyszczania ścieków takie jak adsorpcja, koagulacja, chemiczne utlenianie ozonem, w połączeniu z metodami biologicznymi często nie gwarantują usunięcia wszystkich niepożądanych substancji. Z tego względu pojawiła się klasa metod określanych wspólnym terminem jako procesy zaawansowanego utleniania (ang. AOP, Advanced Oxidation Processes). Procesy zaawansowanego utleniania stanowią liczną grupę procesów w układach hetero- lub homogenicznych, w których głównym czynnikiem utleniającym są rodniki hydroksylowe. Te wysoce reaktywne i nieselektywne indywidualne utleniające generowane mogą być (często z użyciem katalizatora) na drodze reakcji typowo chemicznej jak i fotochemicznej lub sonochemicznej. Mankamentem wymienionych podejść jest jednakże ich wysoki koszt, a także uciążliwości technologiczne. Znacznie lepsze z ekonomicznego jak i praktycznego punktu widzenia są procesy zaawansowanego utleniania zanieczyszczeń oparte na utlenianiu elektrochemicznym. Niniejsza rozprawa doktorska stanowi cenny wkład w rozwój elektrochemicznych metod usuwania aktywnych biologicznie i trudno biodegradowalnych substancji antropogenicznych.

Badania wchodzące w zakres dysertacji dotyczą jednej z grupy farmaceutyków, sulfonamidów, jakie są stale i w dużych ilościach identyfikowane w ściekach farmaceutycznych, szpitalnych, agrochemicznych oraz komunalnych. Opracowanie skutecznych metod elektrochemicznych neutralizacji tej grupy zanieczyszczeń jest niezwykle istotne, gdyż leki sulfonamidowe, m. in. dzięki swej polarności łatwo rozprzestrzeniają się w środowisku, a ich obecność w ściekach, glebie, wodach gruntowych i powierzchniowych niesie ze sobą poważne zagrożenia. Co więcej, wykrywane są one również w oczyszczonych ściekach, co świadczy o trudnościach w ich usuwaniu.

Drugą grupą substancji, której dotyczy większa część przeprowadzonych w ramach doktoratu badań, są ciecze jonowe. Zainteresowanie usuwaniem zanieczyszczeń cieczami jonowymi jest uzasadnione ich szerokim wachlarzem potencjalnych zastosowań w chemii, biotechnologii i technice, co wiąże się

w niedalekiej przyszłości z ich licznym przenikaniem do środowiska. Jak wynika z przeprowadzonych w ostatnich latach badań, początkowo uważane za przyjazne środowisku, ciecz jonowe charakteryzują się niską biodegradowalnością, a przy tym toksycznością względem organizmów żywych.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska składa się z 31-stronicowego opracowania do którego dołączony został cykl sześciu prac opublikowanych w czasopiśmie znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR). Ponadto w zakres rozprawy doktorskiej, jako materiały uzupełniające, wchodzi dwie prace w trakcie procesu wydawniczego (z czego, jak dowiedziałem się w trakcie przygotowywania niniejszej recenzji, jedna została przyjęta do druku). W opracowaniu poprzedzającym osiem publikacji Doktorantka zarysowała problematykę, przedstawiła cel i zakres pracy oraz scharakteryzowała najważniejsze wyniki badań odnosząc się do załączonych publikacji.

Głównym celem pracy doktorskiej było opracowanie wydajnych elektrochemicznych metod usuwania polarnych zanieczyszczeń organicznych ze ścieków, które mogłyby zastąpić lub uzupełnić stosowane obecnie procedury. Do badań wybrano pięć farmaceutyków z grupy sulfonamidów (sulfatiazol, sulfadiazynę, sulfamerazynę, sulfametazynę, sulfadimetoksynę) oraz dwie pirydyniowe ciecz jonowe (chlorki z kationami: N-butylo-4-metylopirydyniowym,  $\text{Py4-4Me}^+$ , N-butylo-4-dimetyloaminopirydyniowym,  $\text{Py4-4NMe2}^+$ ), trzy imidazoliowe ciecz jonowe (chlorki z kationami: 1-(2-fenyletylo)-3-metyloimidazoliowym,  $\text{IM1-2Ph}^+$ , 1-heksylo-3-metyloimidazoliowym,  $\text{IM16}^+$ , 1-butylo-3-metyloimidazoliowym,  $\text{IM14}^+$ ) oraz pięć cieczy jonowych o wspólnym kationie 1-butylo-3-metyloimidazoliowym ( $\text{IM14}^+$ ) i różnych anionach ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{MePhSO}_3^-$ ).

Prace eksperymentalne wykonane w ramach doktoratu objęły:

- Testowanie przydatności komercyjnie dostępnych elektrod ( $\text{IrO}_2$ , Ir/Pt,  $\text{PbO}_2$ , BDD) do usuwania wybranych sulfonamidów i cieczy jonowych z roztworów.
- Dobór warunków elektrochemicznego utleniania wodnych roztworów wybranych sulfonamidów i cieczy jonowych.
- Zbadanie wpływu naturalnych matryc wodnych i ściekowych na kinetykę i wydajność elektrochemicznego rozkładu badanych substancji.
- Zbadanie ścieżek elektrochemicznego utleniania badanych substancji z wykorzystaniem technik LC-MS i GC-MS.
- Określenie toksyczności wybranych sulfonamidów i cieczy jonowych względem dwóch przedstawicieli organizmów wodnych – glonów zielonych i rzęsy drobnej – oraz toksyczności względem nich roztworów badanych zanieczyszczeń po elektrochemicznym rozkładzie.
- Poszukiwanie nowych elektrod o właściwościach odpowiednich do wydajnego utleniania zanieczyszczeń organicznych.



Najważniejsze osiągnięcia Doktorantki mające charakter nowości naukowej są następujące:

- Na podstawie utleniania związku modelowego, chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego ( $\text{IM14}^+\text{Cl}^-$ ), zidentyfikowana została najefektywniejsza elektroda względem cieczy jonowych spośród komercyjnie dostępnych elektrod. Okazała się nią elektroda diamentowa domieszkowana borem (BDD), dla której dobrane zostały najkorzystniejsze warunki prowadzenia elektrochemicznego rozkładu cieczy jonowych (gęstość prądowa, pH, temperatura i stężenie elektrolitu).
- Scharakteryzowano wpływ budowy kationu i anionu cieczy jonowych na ich elektrochemiczny rozkład na elektrodzie BDD przy uwzględnieniu zmian pH i temperatury. Na podstawie uzyskanych podatności na elektrochemiczne utlenianie nasuwa się wniosek, że zalecanymi z punktu widzenia ochrony środowiska powinny być ciecze jonowe oparte na kationie pirydyniowym aniżeli imidazoliowym.
- Określono ścieżki elektrochemicznego utleniania badanych cieczy jonowych oraz wyznaczono odpowiednie stałe szybkości rozkładu.
- Wykazano zmniejszenie toksyczności badanych cieczy jonowych względem glonów zielonych i rzęsy wodnej po zastosowaniu elektrochemicznego utlenienia ich roztworów, co dowiodło skuteczności opracowanej metodologii usuwania tej grupy związków. Przy tej okazji wykazano, że nie wszystkie ciecze jonowe wykazują szkodliwe działanie względem rozpatrywanych organizmów wodnych.
- Opracowane zostały warunki elektrochemicznego rozkładu sulfonamidów przy użyciu elektrody BDD oraz zbadano mechanizmy tego procesu dla poszczególnych związków.
- Potwierdzono skuteczność opracowanej metodologii usuwania sulfonamidów dzięki eksperymentom z wykorzystaniem ścieków pobranych z miejskiej oczyszczalni ścieków. Dodatkowo, zbadano wpływ na rozkład sulfonamidów poszczególnych komponentów ścieków.
- Oszacowano wpływ zanieczyszczeń sulfonamidami na dwa organizmy wodne: glony zielone i rzęsę drobną.
- Przeanalizowano wpływ stopnia domieszkowania borem elektrody diamentowej na właściwości zapewniające wysoką efektywność elektrochemicznego utleniania substancji organicznych.

Jak wskazuje długość listy najważniejszych osiągnięć naukowych Doktorantki, dysertacja jest bardzo obszerna i zawiera dużą ilość wyników. Rozprawa cechuje się bardzo dobrym poziomem naukowym, a wyniki badań opublikowane zostały w sześciu czasopismach o sumarycznym współczynniku oddziaływania, IF, równym 12,7. Warto nadmienić, że siódma praca dołączona jako materiał uzupełniający U2, w którym Doktorantka występuje jako pierwszy autor, została właśnie przyjęta do

druku w czasopiśmie Journal of Hazardous Materials o IF = 4,33, co podwyższa sumaryczny IF prac wchodzących w skład dysertacji do wartości 17,1 (ósma publikacja jest w trakcie procesu wydawniczego).

Na efektywność procesów elektrochemicznych ma wpływ szereg zależnych od siebie parametrów, który umiejętnie dobranie pozwala na uzyskanie skutecznej i taniej metody usuwania niebezpiecznych dla środowiska substancji. Do głównych czynników decydujących o efektywności elektrolizy należą potencjał elektrody, gęstość prądu, sposób transportu masy, projekt ogniwa, skład elektrolitu, temperatura, a przede wszystkim materiał elektrody, który powinien być stabilny i wykazywać wysoką aktywność utleniającą względem odpowiednich substancji, a przy tym niską tendencję do generowania reakcji pobocznych (np. z udziałem tlenu). Biorąc więc pod uwagę złożoność zagadnienia należy docenić zalety poznawcze oraz praktyczne dysertacji i uznać ją za oryginalne osiągnięcie Doktorantki w zakresie opracowania nowych procedur zaawansowanego utleniania polarnych zanieczyszczeń organicznych.

W trakcie lektury rozprawy nasunęły mi się następujące kwestie:

- W odniesieniu do badań nad utlenianiem chlorku 1-butylo-3-metyloimidazolowego za pomocą różnych elektrod (D1), zastanawiam się na ile model kinetycznego reakcji pseudo-pierwszego rzędu jest odpowiedni dla przypadku, gdzie stężenie rodników hydroksylowych ulega zmianom w wyniku reakcji z macierzystym związkem jak i produktami pośrednimi. Stosowanie stałej szybkości rzędu pseudo-pierwszego zakłada w przybliżeniu stałe stężenie jednego z reagentów i/lub jego nadmiar – w tym przypadku rodników hydroksylowych. Czy zastosowanie modelu kinetycznego reakcji rzędu pseudo-pierwszego można uzasadnić dużym nadmiarem i rosnącym stężeniem rodników hydroksylowych w trakcie elektrolizy?
- Dlaczego w pracy U2 po stwierdzeniu, że proces elektrodegradacji jednego z antybiotyków, sulfamerazyny, przebiega najszybciej w środowisku kwaśnym, pomiary dla wszystkich badanych sulfonamidów prowadzono przy pH obojętnym? Środowisko obojętne i obecność elektroobojętnych sulfonamidów w roztworze wydaje się najmniej korzystne z punktu widzenia procesu ich dyfuzji do elektrod. W tym miejscu znalazłem też rozbieżność między opracowaniem wyników i treścią publikacji. Mianowicie, w opracowaniu jest zawarta informacja, że warunki optymalne utleniania sulfonamidów to pH 6,4, natomiast w pracy U2 podane jest pH 7.
- Prosiłbym o wyjaśnienie rozbieżności merytorycznej pomiędzy opracowaniem a publikacją U2. Chodzi o część badań, gdzie rozkładom poddawano pojedyncze roztwory sulfonamidów oraz ich mieszaninę. Otóż w opracowaniu Doktorantka zawarła stwierdzenie: „Szybkość rozkładu sulfonamidów znacząco zmalała przy rozkładzie mieszaniny sulfonamidów, gdzie stężenie materii organicznej było pięciokrotnie wyższe niż podczas utleniania roztworów pojedynczych sulfonamidów”. Z tabeli zamieszczonej w pracy U2 wynika, że jest odwrotnie,



gdyż podane w niej stałe szybkości rozkładu poszczególnych antybiotyków w mieszaninie są wyższe od stałych szybkości rozkładu pojedynczych substancji. W tym miejscu opracowania (str. 23, linia 11 od góry) przytoczone są dwie stałe szybkości rozkładu dwóch sulfonamidów,  $0,0061 \text{ min}^{-1}$  (STZ) oraz  $0,0099 \text{ min}^{-1}$  (SDM), jako stałe szybkości procesu utleniania ich w pojedynczych roztworach. Z Tabeli 1 w pracy wynika, że wymienione stałe dotyczą rozkładu mieszaniny sulfonamidów.

Na łączny dorobek mgr inż. Aleksandry Fabiańskiej składa się 9 artykułów opublikowanych w czasopismach indeksowanych w JCR, 1 artykuł w trakcie procesu wydawniczego oraz 40 doniesień na konferencjach krajowych i zagranicznych. Doktorantka jest pierwszym autorem w przypadku czterech artykułów, stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, co świadczy o jej wiodącej roli w prowadzonych badaniach.

W świetle powyższego drugorzędne znaczenie mają usterki edytorskie, jakich doszukałem się w tekście opracowania poprzedzającego załączone publikacje, z jakich najpoważniejsza to błędne odesłanie do rysunku w publikacji (na str. 17, linia 8 od góry, powinno być odwołanie do Rysunku 4 w publikacji D5, a nie D3).

Do sukcesów Doktorantki należy zaliczyć dwukrotne otrzymanie stypendium naukowego dla najlepszych doktorantów, stypendium projakościowego oraz stypendium w ramach projektu „Kształcimy najlepszych – kompleksowy program rozwoju doktorantów i młodych doktorów”.

Realizowane badania były częściowo prowadzone przez Doktorantkę podczas dwóch krótkoterminowych staży naukowych w Centrum Badań Środowiska i Zrównoważonych Technologii (UFT) Uniwersytetu w Bremie (Niemcy) oraz w Uniwersytecie Blasce w Clermont-Ferrant (Francja). Doktorantka była również wykonawcą w grantie finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki oraz trzykrotnie kierownikiem grantu w ramach finansowania Badań Młodych Naukowców.

Reasumując, przedstawiona mi do recenzji rozprawa pt. „Zastosowanie elektrochemicznych metod zaawansowanego utleniania do usuwania wybranych polarnych zanieczyszczeń organicznych” spełnia w mojej opinii warunki określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym stawiane pracom doktorskim (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym z późn. zm.). W związku z tym wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr inż. Aleksandry Fabiańskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

 Piotr Storoniek