

Lublin, 21.08.2023 r.

Recenzja
rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Klaudii Wysokowskiej
pt. „Fotodegradacja związków powierzchniowo czynnych”

Praca została wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Bogdana Wyrwasa, prof. PP w Zakładzie Chemii Ogólnej i Analitycznej na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Związki powierzchniowo czynne stanowią niezwykle istotną grupę substancji chemicznych, mającą kluczowe znaczenie między innymi przy wytwarzaniu całej gamy produktów chemii gospodarczej, a także w przemyśle wydobywczym, petrochemicznym oraz farmaceutycznym. Ogromne i stale rosnące zużycie surfaktantów wiąże się z olbrzymią emisją tych substancji do ścieków, co stwarza poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Wynika to nie tylko z ich toksyczności dla organizmów żywych, ale również specyficznych właściwości fizykochemicznych. Chodzi tu przede wszystkim o zdolność do tworzenia piany, która może spowodować powstanie deficytu tlenowego w zbiornikach wodnych oraz ograniczyć znacznie ich samooczyszczanie się w procesach biodegradacji. Ponadto dzięki doskonałym właściwościom emulgującym oraz solubilizującym związki powierzchniowo czynne ułatwiają przedostawanie się do środowiska wodnego wielu substancji toksycznych, takich jak np. pestycydy i leki, które niejednokrotnie są trudno rozpuszczalne w wodzie, a w formie zmodyfikowanej obecnością surfaktantów są znacznie łatwiej przyswajalne przez organizmy żywe, co wzmacnia ich toksyczne działanie.

Dlatego też nieustannie prowadzone są intensywne badania zmierzające z jednej strony do otrzymywania nowych, efektywniejszych związków powierzchniowo czynnych, które pozwoliłyby na znaczne zmniejszenie ilości dotychczas stosowanych surfaktantów, a z drugiej strony do opracowywania skutecznych metod ich usuwania z fazy wodnej. Metody biologiczne, a szczególnie biodegradacja znalazły szerokie wykorzystanie w tym aspekcie. Jednak ich skuteczność zmniejsza się znacznie w układach zawierających wyższe stężenia surfaktantów. Oprócz metod biologicznych wykorzystuje się techniki fizykochemiczne, takie jak wypienianie, wytrącanie, utlenianie, wymianę jonową, koagulację, flokulację oraz sorpcję. Każda z tych metod posiada pewne ograniczenia, dlatego w celu osiągnięcia pożądanego poziomu oczyszczenia wody bardzo często stosuje się je łącznie, jednocześnie biorąc pod uwagę względy ekonomiczne.

Ten właśnie nurt naukowy jest przedmiotem badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Klaudii Wysokowskiej. Wpisują się one bardzo dobrze w trend poszukiwania nowych, czy też zmodyfikowanych metod usuwania toksycznych substancji z wód i ścieków. Autorka przeprowadziła kompleksowe badania mające na celu wykazanie skuteczności fotodegradacji jako niebiologicznej metody usuwania związków powierzchniowo czynnych z fazy wodnej. W tym procesie zastosowała nowy katalizator reakcji fotokatalitycznej, mianowicie tlenek mieszany CuO-ZnO, stosując zmodyfikowaną metodę zaproponowaną przez Tiana i współpracowników opartą o bezpośrednią kalcynację octanów odpowiednich metali, a także skonstruowała nowe stanowisko badawcze do procesu fotodegradacji z wykorzystaniem diod LED. Założony cel osiągnęła realizując kolejno zadania badawcze, które zdefiniowała na początku pracy eksperymentalnej. Były one następujące: (1) fotodegradacja surfaktantów niejonowych i jonowych z wykorzystaniem katalizatora ZnO i lampy UV-Vis, (2) fotodegradacja surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem katalizatora CuO-ZnO i lampy UV-Vis, (3) fotodegradacja surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem katalizatora ZnO i diod LED, (4) opracowanie modelu i wyznaczenie parametrów kinetycznych fotokatalitycznej degradacji surfaktantów w badanych układach oraz (5) identyfikacja produktów rozkładu związków powierzchniowo czynnych i charakterystyka ich fitotoksyczności (analiza procesu kiełkowania nasion sorgo).

Recenzowana rozprawa doktorska napisana jest w języku polskim, posiada klasyczny układ i liczy 169 stron. Rozpoczyna się *Wykazem skrótów* stosowanych w tekście. W dalszej kolejności zamieszczono *Wstęp* oraz *Cel pracy*, w którym Autorka trafnie uzasadniła wybór tematyki badawczej oraz sprecyzowała cele szczegółowe prac eksperymentalnych. Przegląd literatury zamieszczono na 40 stronach i podzielono go na 7 rozdziałów. Obejmuje on charakterystykę związków powierzchniowo czynnych, uwzględniającą ich budowę, podział, właściwości, zastosowania, skalę globalnej produkcji, a także wpływ na środowisko naturalne i organizmy żywe. W końcowych fragmentach tej części Autorka dokonała krótkiego przeglądu biologicznych i niebiologicznych metod usuwania związków powierzchniowo czynnych, ze szczególnym uwzględnieniem fotodegradacji z zastosowaniem fotokatalizatorów, jako zielonej i zrównoważonej techniki oczyszczania powietrza i wody. Ta część pracy oparta jest aż na 239 pozycjach literaturowych, co świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu merytorycznym Autorki. Przegląd tak obszernego materiału literaturowego oraz przejrzyste przedstawienie najważniejszych zagadnień związanych z tematyką rozprawy stanowi bardzo dobre wprowadzenie do dyskusji uzyskanych wyników. Warto także podkreślić, że przeważającą większość stanowią najnowsze doniesienia, które ukazały się w czasopiśmie specjalistycznych, co świadczy o dużej aktualności problemu badawczego, jaki został zdefiniowany i rozwiązany



przez Autorkę w toku przeprowadzonych eksperymentów. Do tej części pracy mam drobne uwagi, które dotyczą następujących kwestii: Autorka używa pojęcia „krytyczne stężenie miceli”, a bardziej poprawne są sformułowania „krytyczne stężenie micelizacji”, czy „krytyczne stężenie powstawania miceli” (CMC – ang. Critical Micelle (Micellar) Concentration); rys. 2, str. 16 – surfaktanty amfoteryczne są klasyfikowane w grupie surfaktantów jonowych, a nie niejonowych; charakteryzując produkcję surfaktantów na str. 31-33 Autorka przytacza dane z różnych raportów, np. Europejskiej Agencji Chemikaliów, bez podania odpowiednich odnośników literaturowych; na str. 20 kwas alkilobenzenosulfonowy (ABS) został podany jako przykład surfaktantu kationowego, a jest przedstawicielem surfaktantów anionowych; stosowany termin „interakcje” powinien być raczej zastąpiony przez „oddziaływania”, czy też „zmniejszenie siły tych sił kohezji” (str. 24) na np. „zmniejszenie wartości tych sił kohezji”.

Najobszerniejsza część pracy licząca 60 stron poświęcona jest opisowi przeprowadzonych eksperymentów, zawierającemu sprecyzowanie zakresu pracy doświadczalnej, przedstawieniu zastosowanych odczynników i aparatury badawczej, procedury syntezy fotokatalizatorów oraz metodyki pomiarów stosowanych w celu realizacji poszczególnych zadań, a także omówieniu wyników pomiarów i ich dyskusji. Ten ostatni fragment (49 stron) został podzielony na podrozdziały odpowiadające kolejnym zadaniom badawczym. Wyniki badań zostały czytelnie przedstawione (także w formie licznych rysunków i tabel), wyczerpująco omówione oraz odniesione do istniejącego stanu wiedzy. Wnioski wynikające z przeprowadzonych doświadczeń zostały poprawnie sformułowane i zamieszczone w części *Podsumowanie*. Końcowe fragmenty pracy zawierają bibliografię (łącznie 267 pozycji), spisy rysunków i tabel, prezentację dorobku naukowego Doktorantki, streszczenie, abstrakt w języku angielskim oraz aneks prezentujący porównanie efektywności usuwania związków powierzchniowo czynnych metodami niebiologicznymi. Należy podkreślić, że Autorka zastosowała całą gamę technik pomiarowych, między innymi dyfrakcję rentgenowską XRD, spektrometrię w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR, rentgenowską spektrometrię fotoelektronów XPS, skaningową mikroskopię elektronową SEM, transmisyjną mikroskopię elektronową TEM, spektrofotometrię UV-Vis, chromatografię cieczową, spektrometrię mas oraz porozymetrię opartą na pomiarach izoterm adsorpcji/desorpcji azotu.

Analiza przedstawionego przez Panią mgr inż. Klaudię Wysokowską materiału doświadczalnego, a także interpretacji uzyskanych wyników jasno wskazuje na element nowości naukowej wniesiony w obecny stan wiedzy odnoszący się do opracowywania nowych, skutecznych metod usuwania związków powierzchniowo czynnych ze środowiska wodnego. Wszystkie postawione cele szczegółowe pracy zostały poprawnie i w pełni zrealizowane w formie



pięciu zadań badawczych. Wyniki pomiarów przedstawiono w przejrzysty i zrozumiały sposób, podano ich interpretację oraz porównano z danymi uzyskanymi przez inne grupy badawcze (także w formie aneksu). Autorka zrealizowała kompleksowe i systematyczne badania, począwszy od syntezy fotokatalizatorów w postaci nanocząstek ZnO i CuO-ZnO, zastosowania ich w procesie fotodegradacji surfaktantów o różnym charakterze jonowym (kationowym – DDAC, CTAB, BAC; anionowym – SDS, SDBS, Manoxol OT; niejonowym – Rokpol 30p27, C₁₂E₁₀, Triton X-100) z wykorzystaniem klasycznego źródła światła UV-Vis oraz diod LED, poprzez wyznaczenie parametrów kinetycznych charakteryzujących procesy degradacji surfaktantów w badanych układach, po identyfikację produktów rozkładu oraz określenie ich fitotoksyczności. Świadczy to o bardzo dojrzałym podejściu Doktorantki do podjętego zagadnienia badawczego. Zaprezentowane w rozprawie doktorskiej wyniki odznaczają się oryginalnością, a ich rezultaty wskazują na duży potencjał aplikacyjny z punktu widzenia stale rosnącego zapotrzebowania na nowe rozwiązania i udoskonalanie metod usuwania substancji toksycznych z wód i ścieków.

W mojej ocenie do najważniejszych i najbardziej wartościowych osiągnięć recenzowanej rozprawy doktorskiej należy:

- 1) wykazanie skuteczności fotokatalizatora ZnO w procesie degradacji surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem lampy UV-Vis, z efektywnością usuwania przekraczającą 80 % oraz powiązanie jej ze strukturą łańcucha związku powierzchniowo czynnego;
- 2) udowodnienie przydatności nanocząstek ZnO w procesie fotodegradacji surfaktantów jonowych o niskich stężeniach na poziomie 10 mg/L, oraz we wstępnych procedurach oczyszczania w przypadku roztworów o wyższych stężeniach (100-1000 mg/L);
- 3) synteza nowego fotokatalizatora CuO-ZnO (1:2 cz. wag.) i zastosowanie go do skutecznej degradacji surfaktantów niejonowych z wykorzystaniem lampy UV-Vis w ich stężonych roztworach, osiągając efektywność usuwania na poziomie 97% dla C₁₂E₁₀;
- 4) opracowanie nowego stanowiska badawczego do procesu fotodegradacji z wykorzystaniem diod LED o długości fali 275 i 400 nm, stosując naświetlanie panelami płaskim z góry i okrągłym z boku oraz łącząc oba te rozwiązania;
- 5) zdefiniowanie najbardziej optymalnych warunków fotodegradacji surfaktantu niejonowego C₁₂E₁₀ (na poziomie 98%) przy zastosowaniu diody LED o długości fali 400 nm oraz konstrukcji paneli połączonych, z jednoczesnym użyciem nanocząstek ZnO;
- 6) podanie opisu kinetyki procesu fotodegradacji w badanych układach i wykazanie, że w przypadku surfaktantów niejonowych najlepiej opisuje ją model Langmuira - Hinshelwooda, niezależnie od rodzaju fotokatalizatora i źródła światła;



- 7) określenie mechanizmów fotodegradacji surfaktantów na podstawie analizy produktów ich rozkładu, z dominującymi efektami centralnego rozszczepienia lub skracania łańcucha oksyetylenowego (w przypadku surfaktantów niejonowych) oraz utleniania na różnych etapach (dla wszystkich zastosowanych surfaktantów niezależnie od ich charakteru jonowego);
- 8) wykazanie, że nanocząstki CuO-ZnO mogą stanowić skuteczną alternatywę nie tylko dla TiO₂ powszechnie wykorzystywanego w degradacji surfaktantów, ale także zastosowanego w badaniach ZnO; ponadto diody LED mogą być efektywnym zamiennikiem lamp UV-Vis wykorzystywanych w degradacji niejonowych związków powierzchniowo czynnych;
- 9) udowodnienie redukcji fitotoksyczności surfaktantów niejonowych względem modelowej rośliny jednoliściennej - sorgo, przy jednoczesnym wzroście toksyczności obserwowanym w przypadku surfaktantów kationowych.

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie pewnych nieścisłości oraz kwestii dyskusyjnych, których oczywiście bardzo trudno uniknąć podczas opracowywania dość obszernego materiału badawczego. W czasie lektury rozprawy doktorskiej, nasunęły mi się pewne uwagi, wątpliwości i pytania, które przytoczyłam poniżej oraz proszę o odniesienie się do nich podczas publicznej obrony pracy.

- 1) W tabeli 1 (str. 56) przedstawiono charakterystykę surfaktantów wytypowanych do badań. Proszę uzasadnić, czym kierowano się wybierając konkretne związki powierzchniowo czynne z każdej grupy? Ponadto uważam, że wartości CMC zastosowanych surfaktantów w ich roztworach wodnych powinny być przytoczone w tym miejscu. Jest to kluczowy parametr charakteryzujący zachowanie się tego typu związków w określonym układzie i w kontekście stosowanych stężeń surfaktantów (maksymalnie 1000 ppm) może mieć znaczenie dla wyjaśnienia mechanizmu ich usuwania z roztworu wodnego.
- 2) Uważam również, że cenne byłoby przytoczenie maksymalnych dopuszczalnych stężeń surfaktantów o różnym charakterze jonowym w wodzie, co pozwoliłoby powiązać uzyskane efektywności usuwania z tymi właśnie poziomami.
- 3) Proces fotodegradacji surfaktantów niejonowych i jonowych (kationowych i anionowych) badano z użyciem ZnO oraz lampy UV-Vis. W dalszych badaniach wykorzystujących CuO-ZnO oraz diody LED ograniczono się tylko do surfaktantów niejonowych. Jaki był tego powód?



- 4) Na str. 65 Autorka pisze: „Stężenie katalizatora (10 mg/L) zostało eksperymentalnie dobrane jako najbardziej efektywne”. Dotyczy to stężenia surfaktantów niejonowych. Z kolei analogiczne pomiary z wykorzystaniem ZnO oraz lampy UV-Vis dla surfaktantów jonowych prowadzono przy ich początkowych stężeniach wynoszących 10, 100 i 1000 mg/L. Proszę o wyjaśnienie kwestii takiego właśnie doboru stężeń.
- 5) Czy przeprowadzono pomiary kinetyki adsorpcji surfaktantów w badanych układach? Nie znalazłam tych danych w pracy, jedynie podano informację, że proces adsorpcji bez dostępu światła prowadzono przez 30 minut.
- 6) Powierzchnie właściwe otrzymanych fotokatalizatorów były niewielkie, tj. 9,64 m²/g w przypadku ZnO i 4,41 m²/g dla CuO-ZnO, a jest to jeden z ważnych parametrów, które wpływają na wielkość adsorpcji danej substancji. Czy istnieje możliwość optymalizacji metody syntezy, która doprowadziłaby do uzyskania materiałów o bardziej rozwiniętej powierzchni właściwej?
- 7) Czy sprawdzano pH badanych układów fotokatalizator-roztwór surfaktantu? Jest to kluczowy parametr, który determinuje mechanizm adsorpcji w tego typu dyspersjach nanocząstek i ma duży wpływ na efektywność ich usuwania.
- 8) W powyższym kontekście, warto byłoby w przyszłości rozważyć wykonanie charakterystyki powierzchniowej i elektrokinetycznej fotokatalizatorów tlenkowych w roztworach wodnych obejmujących wyznaczenie ich ładunku powierzchniowego i potencjału dzeta, a także punktów ładunku zerowego i punktów izoelektrycznych. Niewątpliwie dostarczyłyby to dodatkowych informacji na temat znaku i wielkości ładunku zgromadzonego w różnych obszarach podwójnej warstwy elektrycznej nanocząstek tych ciał stałych, co znacznie wzbogaciłoby interpretację wyników adsorpcyjnych.
- 9) W przypadku mieszanin surfaktantów występują tzw. efekty synergistyczne związane z tym, że mieszanina surfaktantów wykazuje lepsze właściwości niż każdy składnik z osobna. Czy rozważano wykonanie takich badań w kontekście fotodegradacji surfaktantów w ich mieszaninach? Bardziej złożone układy lepiej odwzorowują realne roztwory i zawiesiny z jakimi ma się do czynienia np. w oczyszczalniach ścieków, czy też w środowisku naturalnym.
- 10) W tekście znajdują się nieliczne błędy edytorskie i stylistyczne, np. na niektórych rysunkach w zapisie wartości liczbowych na osiach, czy w legendzie występują kropki, a powinny być przecinki; terminy: „próbkę naturalnie schładzano” (str. 65) należałoby zastąpić raczej przez „próbkę schładzano do temperatury pokojowej”, „dobrze



skryształizowany” (str. 73) przez „o wysokim stopniu krystaliczności”, czy też „zdolność adsorpcji jednowarstwowej” (str. 96) przez „pojemność monowarstwy”.

Przedstawione powyżej uwagi, pytania lub sugestie nie wpływają jednak na ogólną pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej i w żadnym stopniu nie umniejszają wartości merytorycznej prezentowanych rezultatów. Jednak ich wskazanie może okazać się przydatne w planowaniu kierunku i zakresu przyszłych badań.

Aktywność naukowa Doktorantki obejmuje dwa oryginalne artykuły posiadające IF, które ukazały się w czasopismach specjalistycznych znajdujących się w bazie JCR (Przemysł Chemiczny, International Journal of Environmental Science and Technology) oraz jedną pracę z tego wykazu (Chemical Papers), która przechodzi proces recenzji. Ponadto Pani mgr inż. Karolina Wysokowska (nazwisko panięskie Huszla) jest współautorką jednego rozdziału w monografii. We wszystkich tych pracach Doktorantka występuje jako pierwszy autor. Dodatkowo brała Ona aktywny udział w dwóch konferencjach krajowych i posiada w swoim dorobku dziewięć doniesień opublikowanych w materiałach konferencyjnych.

Na podstawie przeprowadzonej analizy rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Klaudii Wysokowskiej stwierdzam, że recenzowana praca jest oryginalnym i wartościowym opracowaniem, które znacząco rozszerza, wzbogaca i porządkuje wiedzę w dziedzinie projektowania oraz zastosowania nowych fotokatalizatorów i metod fotodegradacji w procesach usuwania surfaktantów z roztworów wodnych. Szeroki zakres wykonanej pracy doświadczalnej, a także umiejętność interpretacji danych uzyskanych przy zastosowaniu różnych technik pomiarowych wskazuje na solidne podstawy naukowe Autorki, a także nowoczesne podejście do postawionego problemu badawczego. Dodatkowo, tematyka pracy bardzo dobrze wpisuje się w realizowane aktualnie strategie rozwoju technologii bardziej przyjaznych dla środowiska naturalnego.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska Pani mgr inż. Klaudii Wysokowskiej spełnia wymogi formalne określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668). Na tej podstawie wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Małgorzata Wiśniewska

