

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Dominiki Nowackiej
pt. *Adsorbenty do usuwania związków endokrynnie czynnych ze środowiska wodnego*
(Promotor: dr hab. inż. Anna Schmidt, prof. PG)

Podstawą wydania opinii o rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Dominiki Nowackiej jest Uchwała Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Gdańskiej nr 133/2026 z dnia 9 czerwca 2026.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Dominiki Nowackiej została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej i dotyczy zastosowania sorbentów otrzymanych z surowców odnawialnych do usuwania związków endokrynnie czynnych z fazy wodnej, w tym zastosowania otrzymanych materiałów w warunkach środowiskowych czy przemysłowych. Tematyka pracy wpisuje się w jeden z aktualnych kierunków współczesnej chemii materiałowej, związany z poszukiwaniem nowych materiałów otrzymywanych z surowców odnawialnych ale także wpisuje się w Cele Zrównoważonego Rozwoju a szczególnie Cel 6 (ukierunkowany na zrównoważoną gospodarkę wodną) jak i Cel 9 (zorientowany na zrównoważone uprzemysłowienie).

Rozprawę doktorską stanowi cykl opublikowanych i powiązanych tematycznie pięciu artykułów naukowych (1 artykuł o charakterze przeglądowym oraz 4 artykuły oryginalne), opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych (łącznie sumaryczny współczynnik wpływu, IF = 31,348). Doktorantka jest pierwszym autorem tylko w przypadku jednego artykułu, jednakże zgodnie z załączonymi oświadczeniami, wkład Doktorantki obejmował zarówno współtworzenie koncepcji badań (w przypadku 1 publikacji) oraz realizację badań eksperymentalnych (w przypadku 4 artykułów). Doktorantka odpowiadała również za interpretację wyników badań, wizualizację danych eksperymentalnych oraz przygotowanie manuskryptów, co potwierdza, że udział Doktorantki w przygotowanie publikacji był znaczący. Rozprawa zatem spełnia ustawowe wymogi formalne.

Do zbioru dołączono krótkie opracowanie (58 stron), zawierające omówienie problemu w języku angielskim oraz dodatkowo streszczenia (w języku polskim i angielskim). W opracowaniu Doktorantka zamieściła aktualny

stan wiedzy, cel badań, hipotezy badawcze, po czym zwięźle omówiła główne wyniki badań, szczegółowo przedstawione w publikacjach włączonych do rozprawy. Po części zawierającej omówienie wyników, zamieszczono podsumowanie oraz wykaz bibliografii (239 pozycji). Dysertacja zawiera również wykaz osiągnięć naukowych Doktorantki. Drugą część pracy stanowią publikacje, wchodzące w skład zbioru.

W Rozdziale *Theoretical introduction* Doktorantka krótko omawia główne źródła zanieczyszczeń wody, w tym źródła emisji substancji endokrynnie czynnych (EDCs), klasyfikację zanieczyszczeń a także mechanizm działania EDCs i charakterystykę wybranych związków zaliczanych do EDCs. Opracowanie teoretyczne omawia również metody uzdatniania wody oraz oczyszczania ścieków ze szczególnym ukierunkowaniem na metody adsorpcji, w tym mechanizm procesu adsorpcji, modele opisujące kinetykę procesu adsorpcji oraz typy izoterm adsorpcji. Doktorantka opisała również rodzaje materiałów sorpcyjnych stosowanych do usuwania EDCs oraz możliwość zagospodarowania zużytych sorbentów. Jako główny cel pracy Doktorantka wskazuje zaprojektowanie, preparatykę oraz przetestowanie nowoczesnych materiałów sorpcyjnych bazujących na cyklodekstrynach oraz surowcach odnawialnych. Doktorantka sformułowała 5 hipotez badawczych, jakże ostatnia – mówiąca o tym, że przegląd literatury dotyczący tematu badawczego pomoże zidentyfikować luki badawcze i umożliwi wybór ścieżki i konkretnego kierunku badań – nie jest w mojej opinii hipotezą badawczą.

W pracy [P1] przedstawiono wpływ zastosowania matrycy w postaci difenylometanu oraz trifenolometanu na właściwości sorpcyjne materiału otrzymanego w wyniku reakcji pomiędzy β -cyklodekstryną a diizocyjanianem heksametylenu. Otrzymane materiały zostały przetestowane w procesie usuwania bisfenolu A, bisfenolu B oraz barwnika (fioletu krystalicznego). Badania wykazały, że wszystkie otrzymane materiały wykazują selektywne oddziaływanie z barwnikiem oraz pozwalają na usuwanie barwnika z roztworu w czasie 1 min. Wykazano, że kinetyka adsorpcji była zgodna z równaniem pseudo II rzędu a maksymalna pojemność sorpcyjna względem fioletu krystalicznego wynosiła 594,89; 1075,84 oraz 1005,75 mg/g odpowiednio dla sorbentów polimerowych oraz polimerów z nadrukiem molekularnym. Przeprowadzone badania wykazały również, że efektywność usuwania modelowych zanieczyszczeń wzrasta w niektórych przypadkach w obecności typowych składników występujących w wodach rzeczywistych, takich jak sole czy kwasy humusowe. Tu nasuwa się pytanie, z czego wynika odmienny wpływ jonów wapnia na efektywność sorpcji bisfenoli oraz barwnika w przypadku sorbentów typu DI-CDP oraz TRI-CDP?

W publikacji [P2] omówiono zastosowanie sorbentu w postaci usieciowanej β -cyklodekstryny do usuwania diklofenaku, ibuprofenu, ketoprofenu, naproksenu, kwasu salicylowego oraz tramadolu z modelowych ścieków. W badaniach uwzględniono wpływ ilości adsorbentu, czasu kontaktu, stężenia początkowego farmaceutyków, wartości pH oraz obecności substancji dodatkowych (takich jak sole, kwasy humusowe i kwasy fulwowe) na efektywność usuwania ketoprofenu. Przebadano również zachowanie otrzymanych materiałów w cyklach sorpcja-desorpcja. Końcowe badania obejmowały efektywność usuwania mieszaniny zanieczyszczeń ze ścieków modelowych ($\text{pH} = 2$, $C_{\text{NaCl}} = 763 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) oraz rzeczywistych (oczyszczone ścieki z miejskiej oczyszczalni z dodatkiem substancji biologicznie czynnych – $0,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). Proszę o wyjaśnienie różnicy pomiędzy poszczególnymi procesami przedstawionymi na Rys. 3b w publikacji – szczególnie jaka jest

równica pomiędzy „API in EP” a „Mix in EP”? W celu określenia kinetyki adsorpcji Doktoranta zastosowała siedem różnych modeli i wykazała, że model pseudo I rzędu najlepiej opisuje adsorpcję ketoprofenu ($R^2 > 0.998$). W pracy wskazano, że sorbent prawdopodobnie zapamiętuje budowę przestrzenną („kształt”) zanieczyszczeń, stąd wzrost pojemności sorpcyjnej przy kolejnym zastosowaniu. Proszę o wskazanie na to dowodów eksperymentalnych.

Zastosowanie surowców odnawialnych (takich jak ziarna kawy, dwa typy celulozy oraz modyfikowanej celulozy i usieciowanej β -cyklodekstryny) do usuwania barwników ze ścieków, zostało opisane w pracy [P3]. Otrzymane materiały zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem analizy elementarnej, SEM, TG/DTA oraz spektroskopii FTIR. Wszystkie otrzymane materiały zostały przebadane w procesie sorpcji wybranego barwnika (fiolet krystaliczny), w tym zbadano wpływ ilości zastosowanego sorbentu, czasu kontaktu oraz kinetykę procesu adsorpcji. Wykazano, że dla wszystkich przebadanych materiałów model Langmuir’a lepiej opisuje dane eksperymentalne niż model Freundlich’a. Sugeruje to formowanie monowarstwy a także, że adsorpcja zachodzi w specyficznych zlokalizowanych miejscach. Ponadto badania wykazały, że sorbent otrzymany z mieszaniny mikrokryształicznej celulozy oraz β -cyklodekstryny adsorbuje barwniki w ciągu 1 min., natomiast w przypadku sorbentu otrzymanego z ziaren kawy, adsorpcja barwników w tym samych warunkach trwała 20 min. Dodatkowo zostały wyznaczone podstawowe parametry termodynamiczne dla procesu sorpcji fioletu krystalicznego na otrzymanych materiałach, tj. ΔH° , ΔG° oraz ΔS° . Wykazano m.in., że modyfikacja celulozy osłabia oddziaływanie powierzchni sorbentu z cząsteczkami wody. W publikacji przedstawiono również wyniki dotyczące wpływu wartości pH (w zakresie od 2 do 11), dodatku soli nieorganicznych (NaCl oraz CaCl_2) oraz kwasów humusowych na efektywność sorpcji fioletu krystalicznego. Celem zbadania potencjalnego zastosowania środowiskowego, materiały sorpcyjne zastosowano również do usuwania siedmiu barwników wprowadzonych do próbki scharakteryzowanych ścieków rzeczywistych. Generalnie, przebadane sorbenty wykazywały lepsze powinowactwo w stosunku do barwników kationowych. Ważnym praktycznym aspektem tych badań było również opracowanie metody regeneracji sorbentów. Proszę o bardziej szczegółową dyskusję tej procedury (w tym jak rozumieć ilość powtórzeń dla poszczególnych sorbentów przedstawioną na Schemacie 2). W dyskusji mechanizmu adsorpcji, wskazano, że sorpcja barwników jest efektem formowania wiązań wodorowych oraz oddziaływań van der Waalsa. W tej dyskusji brakuje mi odniesienia do wyników/technik potwierdzających taki mechanizm.

Kolejna praca [P4] dotyczy zastosowania adsorbentu z β -cyklodekstryny do usuwania ibuprofenu z wody oraz ścieków. Otrzymany materiał został scharakteryzowany pod kątem zawartości β -cyklodekstryny i odzysku wody. Podobnie jak w poprzednich pracach zbadano kinetykę adsorpcji, izotermy adsorpcji, wyznaczono parametry termodynamiczne oraz przetestowano wpływ pH, siły jonowej oraz obecności kwasów humusowych na efektywność procesu sorpcji. Wykazano, że badany sorbent pozwala na usuwanie ibuprofenu, szczególnie w zakresie niskich stężeń (tj. $\sim 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), co jest szczególnie ważne z punktu widzenia środowiskowego. Co więcej wykazano, że obecność jonów Na^+ oraz Ca^{2+} nieznacznie tylko obniża efektywność usuwania ibuprofenu z wody. Podobnie jak w przypadku poprzednich materiałów, sorbent wykazuje wysoką stabilność oraz wysoki potencjał regeneracji po obróbce metanolem.

Praca [P5] to artykuł o charakterze przeglądowym, systematyzujący stan wiedzy (na rok 2022) w zakresie adsorbentów na bazie cyklodekstryn, stosowanych do usuwania nowych zanieczyszczeń, takich jak leki, substancje endokrynnie czynne, metale ciężkie i barwniki. W artykule przedyskutowano metody otrzymywania adsorbentów cyklodekstrynowych a także najważniejsze ich zastosowania. Omówiono materiały cyklodekstrynowe w ich naturalnej postaci a także z w postaci kompozytów, immobilizowane na powierzchniach stałych czy w postaci nanogąbek. Omówiono możliwość regeneracji i ponownego wykorzystania sorbentów. Zastanawia mnie dlaczego ten artykuł zamyka cykl publikacji, zamiast go otwierać?

Po przeczytaniu dysertacji nasuwają mi się dodatkowo następujące komentarze i pytania:

1. Powierzchnia właściwa sorbentów opisanych w pracy [P1] wynosiła odpowiednio 1.52; 1,92 oraz 1,43 m²/g dla CDP, DI-CDP oraz TRI-CDP. Jaki jest błąd pomiarowy tej metody i czy można faktycznie twierdzić, że DI-CDP charakteryzował się wyższą powierzchnią właściwą BET?
2. Jak można wyjaśnić wysoką pojemność sorpcyjną otrzymanych materiałów (nawet ~1 g barwnika na 1 g sorbentu) przy tak niskiej powierzchni BET?
3. Czy eksperyment z zastosowaniem drożdży piekarskich (opisany w publikacji [P3]) miał na celu regenerację sorbentów czy ich rozkład? Dlaczego zastosowano drożdże piekarskie a nie inny typ mikroorganizmów?
4. Czy można przewidzieć sposób reorganizacji materiałów sorpcyjnych na bazie β -cyklodekstryny w przypadku próbek rzeczywistych zawierających mieszaninę kilkunastu (lub nawet więcej) substancji endokrynnie czynnych?

Powyższe komentarze oraz pytania nie wpływają na moją końcową ocenę pracy i nie pomniejszają jej wartości poznawczej. Rozwiązanie przedstawione w rozprawie doktorskiej stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w zakresie projektowania materiałów sorpcyjnych, otrzymanych z surowców odnawialnych a także próbę wyjaśnienia mechanizmu sorpcji. Doktorantka dobrze opanowała metodykę badawczą, wykazała się umiejętnościami w zakresie prowadzenia badań oraz interpretacji danych pomiarowych. Założony cel pracy został osiągnięty.

Za szczególne osiągnięcia Doktorantki uważam:

- systematyczne przebadanie wpływu typu materiału sorpcyjnego oraz jego wybranych właściwości na efektywność sorpcji zanieczyszczeń o charakterze związków endokrynnie czynnych (barwników oraz farmaceutyków);
- próbę wyjaśnienia mechanizmu adsorpcji zanieczyszczeń na poszczególnych sorbentach, w tym wykazanie że materiały na bazie β -cyklodekstryny ulegają reorganizacji po pierwszym kontakcie z zanieczyszczeniem (dopasowując się do struktury przestrzennej zanieczyszczenia);
- zbadanie efektywności usuwania zanieczyszczeń zarówno ze ścieków modelowych jak i rzeczywistych a także opracowanie wstępnej metodyki regeneracji sorbentów;

- wykazanie, że opracowane materiały na bazie cyklodekstryny mogą być zastosowane do usuwania mieszaniny farmaceutyków.

Dorobek naukowy Doktorantki obejmuje 6 artykułów opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz 7 prezentacji na konferencjach. Ponadto Doktorantka brała aktywny udział w popularyzacji nauki.

Rozprawa doktorska mgr inż. Dominiki Nowackiej spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571). W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Dominiki Nowackiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,