



Poznań, 23.06.2021 r.

dr hab. Piotr Nowicki, prof. uczelni
Zakład Chemii Stosowanej
Tel. 61 829 1744
E-mail: piotrnow@amu.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Gracji Fijałkowskiej

zatytułowanej:

„Badania mechanizmu adsorpcji flokulantów poliakryloamidowych w obecności jonów Cr(VI) oraz Pb(II) na powierzchni wybranych minerałów glebowych”

opracowana na zlecenie Dyrektora Instytutu Nauk Chemicznych
Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

(pismo nr L. dz. 805/WCHIC/2021 z dnia 4 maja 2021 r.)

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została zrealizowana w Katedrze Radiochemii i Chemii Środowiskowej, na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Małgorzaty Wiśniewskiej oraz dr hab. Katarzyny Szewczuk-Karpisz będącej promotorem pomocniczym.

Tematyka poruszana w ramach niniejszej dysertacji wpisuje się w szeroko rozumiane zagadnienia dotyczące zjawiska degradacji gleby wskutek antropopresji, będącej konsekwencją zarówno dynamicznie rozwijającej się działalności przemysłowej, komunikacyjnej oraz agrotechniki, jak również gwałtownie postępującej urbanizacji. Jak wiadomo zniekształcenie właściwości fizycznych, biologicznych lub chemicznych gleby może doprowadzić nie tylko do obniżenia jej aktywności biologicznej, ale także do znacznego ograniczenia ilości i zarazem pogorszenia jakości plonów, a w skrajnych przypadkach nawet

1

całkowitej utraty terenów uprawnych. Na dzień dzisiejszy powierzchnię zdegradowanych lub zdewastowanych gleb na świecie szacuje się na około 2 mld hektarów, a roczny przyrost terenów nienadających się do uprawy wskutek działalności człowieka kształtuje się na poziomie ok. 0,5-0,7% całkowitej powierzchni gleb, tj. ok. 5-7 mln ha.

Nic więc dziwnego, że coraz więcej uwagi poświęca się wszelkiego rodzaju metodom rekultywacji, czyli zabiegom mającym za zadanie przywrócenie gruntem zdegradowanym lub zdewastowanym statusu gleb użytkowych lub przynajmniej wartości przyrodniczych. W tym celu obszary zanieczyszczone poddaje się między innymi procesowi remediacji, który to prowadzi do usunięcia lub przynajmniej znacznego ograniczenia ilości toksycznych substancji występujących w środowisku glebowym, a także zapobiega ich dalszemu rozprzestrzenianiu się w przyrodzie. Wśród metod remediacyjnych szczególne miejsce zajmują procesy sorpcyjne, polegające na zastosowaniu specyficznych dodatków glebowych (tzw. modyfikatorów fazy stałej gleby) celem immobilizacji niepożądanych substancji na ich powierzchni. Wykorzystane w tego typu zabiegach adsorbenty charakteryzują się zazwyczaj dużą powierzchnią właściwą oraz wysoką zdolnością sorpcyjną w stosunku do różnego typu jonów lub cząsteczek. Trwałe związanie substancji toksycznych na powierzchni adsorbentów pozwala między innymi na efektywną redukcję ich dostępności dla roślin oraz zwierząt, jak również ogranicza w znacznym stopniu ich wymywanie z gleby. Wśród materiałów stosowanych podczas procesu remediacji można znaleźć zarówno adsorbenty organiczne (takie jak węgiel aktywny czy też coraz bardziej popularny w ostatnim czasie biowęgiel), materiały nieorganiczne (np. minerały ilaste), jak również różnego rodzaju kompozyty mineralno-węglowe.

Jak wskazują dotychczasowe doniesienia naukowe immobilizację metali ciężkich na powierzchni wymienionych powyżej adsorbentów można dodatkowo uskutecznić poprzez zastosowanie flokulantów glebowych. Są to powszechnie znane środki strukturotwórcze (tzw. kondycjonery glebowe), stosowane w celu poprawy struktury gleby, między innymi pod kątem plastyczności czy też odporności na działanie erozji wodnej i/lub wietrznej. Pomimo faktu, iż zagadnienia te są obiektem badań naukowych prowadzonych na świecie, wiele

spośród istotnych kwestii dotyczących między innymi mechanizmu sorpcji poszczególnych rodzajów zanieczyszczeń, ich wzajemnych interakcji, jak również precyzyjne określenie parametrów determinujących efektywność ich immobilizacji na powierzchni adsorbentów wciąż wymaga wyjaśnienia.

W mojej opinii badania zaproponowane przez Doktorantkę w ramach niniejszej dysertacji doskonale wpisują się w ten ambitny i niesłychanie aktualny nurt badawczy. Użycie dwóch minerałów glebowych o różnej strukturze wewnętrznej w połączeniu z wykorzystaniem flokulantów poliakryloamidowych o odmiennym charakterze jonowym, jak również zastosowanie dwóch pierwiastków toksycznych różniących się formą występowania w roztworze wodnym umożliwiło uzyskanie wielu istotnych danych, które w znacznym stopniu wypełniają luki w dotychczasowym stanie wiedzy, a ponadto mogą mieć kluczowe znaczenie przy planowaniu nowych zabiegów remediacyjnych. W związku z czym celowość prowadzenia tego typu badań nie podlega wątpliwości, zarówno z poznawczego, jak i praktycznego punktu widzenia.

Osiągnięciem naukowym mgr Gracji Fijałkowskiej, stanowiącym podstawę przeprowadzenia przewodu doktorskiego jest cykl aż 11 monotematycznych artykułów naukowych, zatytułowany „Badania mechanizmu adsorpcji flokulantów poliakryloamidowych w obecności jonów Cr(VI) oraz Pb(II) na powierzchni wybranych minerałów glebowych”. Dziesięć spośród tych artykułów (oznaczonych indeksem D2-D11) zostało opublikowanych w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports o współczynniku oddziaływania mieszczącym się w zakresie od $IF_{2019} = 1,256$ (Physicochemical Problems of Mineral Processing) do $IF_{2019} = 5,778$ (Chemosphere). Jedenasty element cyklu (oznaczony symbolem D1) został opublikowany jako rozdział w monografii wydanej przez oficynę Springer i stanowi doskonałe uzupełnienie dla prac eksperymentatorskich. Sumaryczny współczynnik wpływu ocenianego cyklu publikacji wynosi 34,178, co daje bardzo przyzwoity wynik 3,107 przypadający na jedną pracę.

Cykl publikacji podlegających ocenie został poprzedzony między innymi uzasadnieniem wyboru tematyki oraz wskazaniem nadrzędnego celu badań, za jaki Autorka przyjęła

określenie mechanizmu adsorpcji flokulantów poliakryloamidowych o różnym charakterze jonowym w obecności jonów metali ciężkich na powierzchni montmorylonitu i kaolinitu, a więc minerałów glebowych z grupy glinokrzemianów. Aby w pełni zrealizować wyznaczony sobie cel Autorka postanowiła zbadać wpływ takich parametrów jak jonowy charakter użytego flokulanta, stężenie jonów metali ciężkich, pH roztworu, obecność jednego lub dwóch adsorbatów jednocześnie, a także kolejność dodawania adsorbatów do układu pomiarowego. Ponadto zostały przeprowadzone badania elektrokinetyczne oraz badania stabilności układów minerał/polimer/ion metalu, co umożliwiło uzyskanie wielu istotnych informacji na temat efektywności wiązania jonów Cr(VI) i Pb(II) na powierzchni adsorbentów mineralnych w obecności cząsteczek flokulanta i *vice versa*.

Następne 16 stron opracowania podlegającego ocenie Doktorantka poświęciła omówieniu takich zagadnień jak: degradacja środowiska glebowego na skutek działania czynników naturalnych i antropogenicznych, struktura i warunki syntezy poliakryloamidów o charakterze niejonowym, anionowym oraz kationowym, wpływ związków wielkocząsteczkowych na właściwości reologiczne i stabilność układów koloidalnych, a także adsorpcja jonów metali ciężkich na powierzchni ciał stałych. Fragment ten stanowi bardzo dobre wprowadzenie w tematykę dysertacji i w znacznym stopniu ułatwia potencjalnemu czytelnikowi lekturę oraz zrozumienie dalszych części pracy.

Kolejne strony opracowania Autorka poświęciła dokładnej charakterystyce adsorbentów i adsorbatów użytych w trakcie badań, jak również dokładnemu przybliżeniu warunków przeprowadzenia testów adsorpcyjnych oraz wykorzystanych technik analitycznych, zastosowanie których pozwoliło na bardzo dogłębną analizę mechanizmu sorpcji zanieczyszczeń. Ten fragment pracy zasługuje na pochwałę, gdyż umożliwia on sprawne zaznajomienie się z niemal wszystkimi elementami pracy eksperymentalnej, bez konieczności ich poszukiwania w ramach poszczególnych publikacji wchodzących w skład cyklu.

Niewątpliwie największą wartość merytoryczną spośród fragmentów ocenianej dysertacji ma kolejny z jej rozdziałów, poświęcony kompleksowemu omówieniu i interpretacji uzyskanych wyników. Oczywiście jest to swego rodzaju „ekstrakt” z ogromu

przeprowadzonych analiz oraz uzyskanych danych, stanowiący doskonały przewodnik po materiale opisanym ze szczegółami na łamach publikacji D2-D11.

W ramach tej części Autorka przedstawiła między innymi informacje na temat zmian efektywności adsorpcji w zależności od rodzaju użytego adsorbentu, charakteru jonowego użytego poliakryloamidu, formy jonowej metalu ciężkiego czy też pH roztworu, omówiła właściwości elektrokinetyczne oraz stabilność układów typu minerał/poliakryloamid/jony metali. Ponadto zostały zaproponowane mechanizmy adsorpcji poszczególnych adsorbatów z uwzględnieniem wpływu parametrów tekstualnych oraz struktury wewnętrznej adsorbentów, oddziaływań elektrostatycznych między powierzchnią ciał stałych i badanych adsorbatów, zmian konformacji cząsteczek polimerowych w zależności od stopnia dysocjacji grup funkcyjnych obecnych w ich strukturze, czy też kolejności dodawania adsorbatów do układu pomiarowego. Warty podkreślenia jest fakt, że Autorka podczas dyskusji wyników badań własnych odnosi się do danych literaturowych, dzięki czemu interpretacja wyników jest przekonująca. Świadczy to również o dobrym rozeznaniu w literaturze przedmiotu.

Szczególnie interesującymi i zarazem obiecującymi wydają się wyniki badań ukazujące możliwość częściowej redukcji jonów chromianowych, zachodzącej w warstwie adsorpcyjnej powstającej na powierzchni montmorylonitu (prace D3 i D8), prowadzące do transformacji jonów Cr(VI) do formy Cr(III) charakteryzującej się znacznie niższą toksycznością. Równie istotne w mojej opinii są wyniki badań nad skutecznością immobilizacji jonów Pb(II) w układzie montmorylonit/anionowy poliakryloamid (publikacja D11), które to wykazały, że niespełna 2% spośród związanych w tym układzie jonów metalu ulega elucji za pomocą wody lub EDTA, co może w znacznym stopniu ograniczyć rozprzestrzenianie się tego zanieczyszczenia w glebie lub wodach gruntowych. Niestety w przypadku układu kaolinit/anionowy poliakryloamid immobilizacja jonów ołowiu nie jest tak bardzo efektywna, o czym Autorka jednak nie wspomniała w ramach opracowania.

Po lekturze opisu części badawczej dysertacji oraz interpretacji wyników mogę z pełnym przekonaniem stwierdzić, że została ona starannie zaplanowana przez Doktorantkę i konsekwentnie zrealizowana. Wybrane do cyklu artykuły naukowe stanowią kompleksową

i wzajemnie dopełniającą się całość. Sposób przedstawienia przeprowadzonych badań jest przejrzysty i zrozumiały. Prezentacja uzyskanych wyników w formie licznych tabel oraz wysokiej jakości wykresów i schematów w znacznym stopniu ułatwia ich śledzenie oraz interpretację podczas lektury, co jest szczególnie istotne z punktu widzenia nie tylko recenzenta, ale także potencjalnego czytelnika. Należy również podkreślić, iż zebrany przez mgr Grację Fijałkowską materiał eksperymentalny prezentuje zarówno interesujące walory poznawcze, jak również wysoką wartość merytoryczną. Co więcej, zaproponowane w niniejszej pracy badania mogą w niedalekiej przyszłości zostać wykorzystane w praktyce przy planowaniu nowych procedur remediacji gleb skażonych jonami metali ciężkich.

Reasumując, do najważniejszych osiągnięć rozprawy doktorskiej przygotowanej przez mgr Grację Fijałkowską należy zaliczyć przede wszystkim:

– Wykazanie, że czynnikami determinującymi pojemność sorpcyjną glinokrzemianów jest nie tylko rodzaj użytego adsorbentu, czy stężenie adsorbentu, ale także charakter jonowy zastosowanego flokulanta, pH roztworu, charakter chemiczny usuwanych jonów metali ciężkich, a nawet kolejność dodawania adsorbatów do układu; przy czym zdecydowanie korzystniej pod względem adsorpcyjnym wypadają glinokrzemiany o strukturze wewnętrznej typu 2:1, zwłaszcza wobec jonów ołowiu(II).

– Wskazanie mechanizmu adsorpcji anionowej i kationowej formy poliakryloamidu w zależności od pH układu z uwzględnieniem oddziaływań elektrostatycznych, tworzenia mostków wodorowych oraz zmian konformacji makrocząsteczek.

– Wykazanie, że zaadsorbowane na powierzchni minerałów ilastych makrocząsteczki poliakryloamidu jonowego wpływają korzystnie na efektywność wiązania jonów metali ciężkich występujących zarówno w formie kationów, jak i anionów, co jest efektem postawiania kompleksów typu makrocząsteczka-jon metalu.

– Wykazanie, że w określonych warunkach (w obecności poliakryloamidu kationowego) w wytworzonej na powierzchni montmorylonitu lub kaolinitu warstwie adsorpcyjnej może zachodzić redukcja jonów chromu(VI) do chromu(III), a więc formy metalu o znacznie niższej toksyczności dla roślin.

– Wykazanie, iż obecność zaadsorbowanych jonów metali ciężkich nie wpływa w sposób znaczący na trwałość układów adsorbent mineralny-poliakryloamid, dzięki czemu poliakryloamidy o charakterze kationowym zachowują zdolności flokujące, natomiast PAM o charakterze anionowym zachowuje swe właściwości stabilizujące.

– Wykazanie, że uprzednia adsorpcja makrocząsteczek PAM na powierzchni adsorbentów takich jak montmorylonit, umożliwia trwałą immobilizację kationów metali ciężkich, przez co może znacznie obniżyć ich biodostępność.

Bardzo wysoko oceniam również dogłębną analizę wyników badań przedstawionych w ramach poszczególnych publikacji, wnikliwe powiązanie faktów, a także prawidłowe wnioskowanie Autorki rozprawy doktorskiej. W mojej ocenie, zakres przedstawionego materiału eksperymentalnego świadczy o bardzo dużym zaangażowaniu Doktorantki w realizację pracy, co zresztą zostało potwierdzone w stosownych oświadczeniach, złożonych przez wszystkich współautorów artykułów wchodzących w skład cyklu. Przesłana mi do oceny dokumentacja zawiera także wykaz wykorzystanej bibliografii (aż 147 pozycji), streszczenie w języku polskim i angielskim, a przede wszystkim opis pozostałych osiągnięć naukowych, obejmujących aktywność publikacyjną oraz konferencyjną. Analiza ostatniego z wymienionych (10 publikacji w czasopismach z bazy JCR, 12 rozdziałów w monografiach i recenzowanych materiałach pokonferencyjnych oraz 33 wystąpienia na zjazdach i konferencjach naukowych) utwierdza mnie w przekonaniu, iż mgr Gracja Fijałkowska jest dobrze przygotowana do samodzielnej pracy naukowej, a przy zachowaniu tak wysokiej dynamiki badań oraz ilości publikowanych artykułów naukowych, zebranie materiału eksperymentalnego niezbędnego do złożenia rozprawy habilitacyjnej jest kwestią kilku lat.

Jak powszechnie wiadomo, nadrzędną rolą i zarazem obowiązkiem recenzenta jest wskazanie wszelkiego rodzaju nieprawidłowości, nieścisłości oraz kwestii dyskusyjnych, których oczywiście nie sposób uniknąć podczas opracowywania obszernego materiału badawczego. W pewnym sensie zadanie to zostało mi ułatwione, ponieważ oceniany cykl prac został poddany rzeczowej i dogłębnej analizie przez kompetentnych ekspertów jeszcze przed ich opublikowaniem na łamach renomowanych czasopism naukowych. Nie mniej podczas

lektury niniejszej rozprawy doktorskiej nasunęło mi się kilka drobnych uwag, wątpliwości oraz sugestii, które pozwoliłem sobie przedstawić poniżej:

– Na stronie 9, a także w innych miejscach opracowania pojawia się dość enigmatyczne stwierdzenie: „adsorbaty o *pH* neutralnym oraz lekko kwasowym”. Prosiłbym o podanie konkretnych wartości liczbowych.

– Tabela nr 1 (str. 30): Przy charakterystyce składu pierwiastkowego należałoby doprecyzować o jaki [%] konkretnie chodzi. Czy jest to procent masowy czy może atomowy? Z kolei przy podawaniu wielkości powierzchni adsorbentów wyznaczonej metodą BET bezpieczniej jest ograniczyć się do liczb całkowitych, ponieważ błąd tej metody wynosi z reguły 2-5 % i jest tym większy, im mniejszą powierzchnię posiada dany materiał.

– Na str. 32 i 34 wkradły się drobne błędy edytorskie: podano błędny indeks we wzorze azotanu(V) ołowiu(II); we wzorze na wielkość adsorpcji zamiast objętości roztworu adsorbentu występuje liczba 100, z kolei w równaniu kinetyki adsorpcji pseudo-pierwszego rzędu przy stałej szybkości k widnieje indeks 2 zamiast 1.

– Pewną niedogodność podczas lektury części eksperymentalnej pracy może stanowić fakt, iż Autorka nie podała jednostek dla różnego rodzaju wielkości fizycznych oraz stałych występujących w zamieszczonych równaniach.

– W przypadku danych liczbowych przedstawionych na wykresach lub w tabelach należy używać zapisu o jednakowej liczbie miejsc po przecinku (np. Rys. 11, 25; Tabela 5).

– W kilku miejscach opracowania Autorka użyła sformułowania „czwartorzędowe grupy aminowe”. Prosiłbym o wyjaśnienie czy chodzi tu o czwartorzędowe związki amoniowe z ładunkiem dodatnim występującym na atomie azotu?

– Na stronie 55 padło stwierdzenie: „Znacząca różnica w ilości adsorbowanych makrocząsteczek PAM wynika przede wszystkim z różnic w budowie sieci krystalicznej minerałów warstwowych oraz możliwości zachodzenia rozsuwania pakietów wewnątrz ich struktury, czyli zjawiska interkalacji”, z którym trudno się zgodzić. Owo rozsuniecie struktury wewnętrznej adsorbentów jest bowiem konsekwencją interkalacji jonów lub cząsteczek do przestrzeni międzywarstwowej.

– W celu wyjaśnienia mechanizmu adsorpcji poliakryloamidów na powierzchni minerałów glebowych w obecności jonów Cr(VI) i Pb(II) Doktorantka badała wpływ takich parametrów jak: pH roztworu, rodzaj minerału, typ poliakryloamidu jonowego, charakter i stężenie jonów metalu ciężkiego, czy też kolejność dodawania adsorbatów do układu. Chciałbym zapytać czy zbadany został również wpływ temperatury? Parametr ten ma bowiem dość istotny wpływ na wartość pojemności sorpcyjnych wobec różnych zanieczyszczeń. Jeśli nie, to warto byłoby rozważyć przeprowadzenie takich testów w przyszłości. Uzyskane w ten sposób wyniki mogłyby stanowić doskonałe uzupełnienie dotychczasowych danych na temat mechanizmu adsorpcji na powierzchni montmorylonitu i kaolinitu.

– W publikacji D11 Doktorantka przedstawiła bardzo ciekawe wyniki badań nad desorpcją jonów Pb(II) przy użyciu wody oraz EDTA określając w ten sposób siłę ich immobilizacji w układzie minerał/PAM. Czy podobne badania zostały przeprowadzone także dla jonów Cr(VI)? Jeśli tak, proszę o przybliżenie ich wyników.

– Nie mogę się w pełni zgodzić z treścią wniosku dotyczącego częściowej redukcji jonów Cr(VI) do Cr(III), w którym to Autorka stwierdziła, iż proces ten „*jest bardzo korzystnym zjawiskiem dla środowiska naturalnego, ze względu na brak toksycznych właściwości jonów chromu o niższym stopniu utlenienia*”. Moim zdaniem bardziej odpowiednim byłoby sformułowanie typu: „*ze względu na znacznie mniejszą toksyczność jonów chromu na niższych stopniach utlenienia*”. Toksyczność i/lub mutagenność chromu nie dotyczy tylko wyższych stopni utlenienia, np. Cr(VI). Jak wynika z doniesień literaturowych Cr(III) może między innymi wiązać się z DNA lub też ulegać reakcjom typu Fentona generując przy tym reaktywne rodniki. W sprzyjających warunkach Cr(III) może także ulec ponownemu utlenieniu do bardziej stabilnej formy, czyli Cr(VI). W przyszłości warto byłoby zbadać dokładniej także to zagadnienie.

– Na koniec chciałbym jeszcze zapytać czy Doktorantka podjęła może próbę dodatkowych modyfikacji struktury i/lub powierzchni montmorylonitu lub kaolinitu przed przeprowadzeniem testów adsorpcyjnych? Jeśli tak, to czy przyniosły one korzystne efekty?

Przedstawione powyżej uwagi, pytania lub sugestie nie umniejszają w żadnym stopniu wysokiej wartości merytorycznej zaprezentowanych wyników, a co szczególnie istotne nie wpływają na bardzo pozytywną ocenę recenzowanej dysertacji. Ich wskazanie może okazać się jednak przydatne w trakcie dalszych badań oraz podczas przygotowywania kolejnych opracowań naukowych.

Wniosek końcowy:

Uważam, że rozprawa doktorska przygotowana przez Panią mgr Grację Fijałkowską jest opracowaniem wykazującym istotne elementy nowości naukowej i jednocześnie znaczny potencjał aplikacyjny. Doktorantka w pełni zrealizowała wyznaczony sobie cel, wykazując się przy tym doskonałą wiedzą teoretyczną w ramach reprezentowanej dziedziny naukowej, jak również umiejętnością konsekwentnego oraz samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Podsumowując jednoznacznie stwierdzam, że powierzona mi do recenzji dysertacja zatytułowana „Badania mechanizmu adsorpcji flokulantów poliakryloamidowych w obecności jonów Cr(VI) oraz Pb(II) na powierzchni wybranych minerałów glebowych” spełnia z nadmiarem kryteria formalne stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (wraz z późniejszymi zmianami). Niniejszym wnioskuję do Rady Instytutu Nauk Chemicznych Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie Pani mgr Gracji Fijałkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę ogromny nakład wykonanej pracy eksperymentalnej, znaczny potencjał aplikacyjny uzyskanych wyników, a przede wszystkim nieprzeciętny dorobek naukowy Doktorantki, wnioskuję również o wyróżnienie przedstawionej do recenzji dysertacji.

