

dr hab. inż. Mariola Rajca, prof. PŚ  
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki  
Katedra Inżynierii Wody i Ścieków  
Politechniki Śląskiej  
44-100 Gliwice, Konarskiego 18

Gliwice, 05.09.2023 r.

**RECENZJA**  
**rozprawy doktorskiej mgr inż. Laury Ewy Frydel**  
**pt. „Synteza i zastosowanie adsorbentów węglowo-haloizytowych do**  
**usuwania pochodnych fenolu z wody”**  
(Promotor: dr hab. Piotr M. Słomkiewicz, prof. UJK)

Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawę opracowania recenzji stanowią:

1. Uchwała Nr 17/2023 Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach z dnia 28.06.2023 oraz pismo zastępcy przewodniczącego Rady Naukowej Instytutu Chemii, Pani prof. dr hab. Agnieszki Gałuszki zlecające wykonanie oceny rozprawy doktorskiej mgr Laury Ewy Frydel.
2. Umowa o dzieło nr WSP.611.132.49.2023
3. Praca doktorska

## 1. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr Laury Ewy Frydel pt.: *Synteza i zastosowanie adsorbentów węglowo-haloizytowych do usuwania pochodnych fenolu z wody* została wydana w formie zwartej opracowania liczącego 179 stron, na których są zamieszczone kolejno: strona tytułowa, informacja dotycząca projektu badawczego w ramach którego powstała praca doktorska, podziękowania składane Promotorowi, Współpracownikom, Rodzinie i Przyjaciołom, spis treści, spis akronimów, wstęp, część literaturowa zawierająca 3 główne rozdziały, z czego rozdziały 2 i 3 zawierają podrozdziały, następnie zamieszczono cel i hipotezy badawcze, po których zaczyna się część eksperymentalna pracy zawierająca 6 rozdziałów, z których rozdziały 8 i 9 dzielą się na podrozdziały, następnie zamieszczono wnioski, spis literatury zawierający 321 pozycji literaturowych, streszczenia w języku polskim i angielskim oraz spis dorobku naukowego Doktorantki.

Układ pracy doktorskiej jest przejrzysty i prawidłowo zaplanowany. We wstępie Doktorantka dobitnie i jasno wskazała na trzy niebezpieczne związki, tj.: triklosan, chloroksylenol i chlorofen jako pochodne fenolu, źródła ich występowania i na ich potencjalne zagrożenia w przypadku przedostawania się do środowiska, w tym do wody. Część literaturowa wprowadza czytelnika w tematykę szczegółową, dotyczącą wyjaśnienia definicji zanieczyszczeń środowiska, Doktorantka scharakteryzowała związki pochodne fenolu, które były przedmiotem jej badań, a mianowicie triklosan, chloroksylenol i chlorofen.

Szczegółowa charakterystyka tych związków tj.: budowa, właściwości, zastosowanie, występowanie jako zanieczyszczenie w środowisku (stężenia w wybranych elementach środowiska) w Polsce i na świecie, w tym szkodliwość i zagrożenia wynikające z ich obecności w środowisku oraz charakterystykę i zastosowanie różnych metod do ich usuwania z roztworów wodnych. Szczególną uwagę Doktorantka zwróciła na metody adsorpcyjne do usuwania pochodnych fenolu, które są bardzo skuteczne i stosunkowo proste. Przeprowadzony przegląd literaturowy w rozdziale 3 pozwolił na stwierdzenie, że pochodne fenolu (triklosan, chloroksylenol i chlorofen) mają bardzo negatywny wpływ na środowisko wodne, ale efektywną metodą ich eliminacji jest proces adsorpcji z zastosowaniem materiałów węglowo-haloizytowych, szczegółowo omówionych. Studia literaturowe pozwoliły Doktorance sformułować Cel i Hipotezy pracy przedstawione na stronach 37-38. Jednocześnie Autorka przedstawia plan badawczy służący weryfikacji wysuniętych hipotez pracy. W części eksperymentalnej rozdziały 4 - 6 informują kolejno o: strukturze chemicznej badanych związków (triklosan, chloroksylenol i chlorofen), użytych odczynnikach, materiałach i aparaturze. Rozdział 7 przedstawia preparatykę kompozytów węglowo-haloizytowych, a więc szczegółową metodykę otrzymywania tych materiałów adsorpcyjnych. Rozdział 8 wraz z ośmioma podrozdziałami stanowi obszerny materiał dotyczący charakterystyki materiałów adsorpcyjnych, w tym kompozytów węglowo-haloizytowych. W każdym podrozdziale Autorka omawia inną metodę charakteryzowania materiałów adsorpcyjnych, przy czym zaczyna od omówienia metodyki badawczej, a następnie przedstawia i omawia wyniki badań uzyskane dla badanych materiałów adsorpcyjnych. Rozdział 9 dotyczy adsorpcji triklosanu, chloroksylenolu i chlorofenu z wody, zawiera 7 podrozdziałów i ma taki sam układ jak rozdział 8, a mianowicie każdy podrozdział zawiera metodykę badawczą, po której następuje prezentacja uzyskanych wyników badań. Autorka wykonała pomiary adsorpcji metodą statyczną i dynamiczną, badała wpływ rodzaju adsorbentu i wybranych parametrów fizykochemicznych adsorbentów na proces adsorpcji, przedstawiła kinetykę i izotermy adsorpcji pochodnych fenolu. W rozdziale 9 znajduje się obszerny materiał badań różnych czynników/zależności pomiędzy adsorbatami i adsorbentami wpływającymi na efektywność procesu adsorpcji. Układ rozdziału 8 i 9 nie jest typowy dla tego typu prac, ponieważ zazwyczaj metodyka badań przedstawiana jest w oddzielnych rozdziałach na początku części eksperymentalnej, a wyniki w kolejnych rozdziałach, ale przyznaję że przedstawiony układ mocno ułatwia lekturę pracy. Po części eksperymentalnej przedstawiono wnioski wynikające z badań przedstawionych w pracy. Podział treści jest logiczny, a rozdziały i podrozdziały mają uzasadnienie w ich wyróżnieniu.

Rozprawa doktorska napisana jest starannie poprawnym językiem technicznym. Doktorantka pisze w sposób jasny i zrozumiały. Formatowanie tekstu jest prawidłowe. Tabele, rysunki i wzory są czytelne. Wykresy dotyczące uzyskanych wyników badań (w części eksperymentalnej) są czytelne i w wersji kolorowej, co ułatwia śledzenie zmian na wykresach. Zdjęcia SEM w rozdziale 8.1 są wysokiej jakości i czytelnie opisane.

W tekście występują bardzo nieliczne błędy edytorskie tzw. „literówki” (poniżej), które na tle poprawnej językowo pracy nie stwarzają dyskomfortu przy jej czytaniu:

s. 33 – w drugim akapicie jest: ...*Celuloza i ma dwie odmiany*...- bez literki „i” oraz jest: ...*formą dominującą w roślin wyższych* ma być: *formą dominującą w roślinach wyższych*, dodatkowo w słowach: „i lub” powinny być ukośniki: i/lub

s. 56 – w pierwszym zdaniu jest: ...*wartości* ma być: *wartość*,

s. 58 – w pierwszym zdaniu jest: o – H ma być O - H

s. 63, 65, 68 – w podpisie rysunków jest: „a” ma być „A”,

Innym uchybieniem redakcyjnym, powtórzonym na kilku stronach pracy jest zastosowanie małej litery „w” w rozpoczynających się zdaniach np.: na str. 17 w ostatnim zdaniu podrozdziału 2.1., takich uchybień naliczyłam 30. Na stronie 116 i 120 powtórzono numerację podrozdziałów (9.1.3), przy czym podrozdziału ze strony 116 nie uwzględniono w spisie treści.

## **2. Podjęta tematyka i ocena merytoryczna**

Recenzowana praca doktorska dotyczy usuwania z wody pochodnych fenolu metodą adsorpcji, do których zaliczane są związki o działaniu przeciwdrobnoustrojowym i odkażającym, takie jak: triklosan, chloroksylenol i chlorofen. Obecność tych związków w środowisku, zwłaszcza wodnym, jest bardzo niebezpieczna, ze względu na ich toksyczność i możliwość bioakumulacji. Wzrost stężeń tych związków w wodzie odnotowano po pandemii koronawirusa COVID-19, co wiązało się ze wzmożonym stosowaniem środków dezynfekcyjnych, w składzie których znajdowały się wspomniane pochodne fenolu. Doktorantka przekonująco uzasadnia potrzebę podjęcia badań: przeprowadzając przegląd literaturowy na ten temat, stwierdziła, że pochodne fenolu mają negatywny wpływ na środowisko i organizmy żywe, a rozwiązaniem może być proces adsorpcji, który efektywnie w szybki i prosty sposób może wyeliminować te zanieczyszczenia z wody. Ponadto stwierdziła, że najlepszym materiałem adsorpcyjnym może być połączenie haloizytu z węglem, co jest nowością, ponieważ nie ma doniesień w literaturze na temat syntezy

i zastosowania takich materiałów do adsorpcji pochodnych fenolu z wody. Badania następnie realizuje w swojej pracy doktorskiej.

Takie podejście do rozwiązania problemu jest bardzo istotne z punktu widzenia ochrony środowiska, ponieważ adsorbenty na bazie haloizytu i węgla są ekologiczne, zaś proces adsorpcji wydajny, prosty i szybki.

Doktorantka wykazała słuszność postawionych hipotez rozprawy, podanych na s. 38, a mianowicie udowodniła, że kompozyty węglowo-haloizytowe są skuteczniejsze w porównaniu do tych materiałów stosowanych oddzielnie, sposób otrzymywania kompozytów węglowo-haloizytowych wpływa na skuteczność eliminacji triklosanu, chloroksylenolu i chlorofenu z wody, a ponadto sprawność procesu adsorpcji determinują właściwości donorowo-akceptorowe i wartości swobodnej energii adsorpcji powierzchni kompozytów. Doktorantka zrealizowała główne cele pracy, dużym osiągnięciem było wytworzenie kompozytów węglowo-haloizytowych dwiema różnymi metodami, w których źródłem węgla była celuloza mikrokrystaliczna zestalana na haloizycie o różnej morfologii. Następnie Autorka przeprowadziła wnikliwą charakterystykę parametrów fizykochemicznych otrzymanych kompozytów, stosując wiele precyzyjnych technik analitycznych do tego celu, a mianowicie 7 technik charakteryzujących strukturę i morfologię materiałów oraz jedną technikę do badań właściwości powierzchniowych. Te szczegółowe analizy pozwoliły na uzasadnienie różnic występujących podczas badań adsorpcji pochodnych fenolu na niemodyfikowanym haloizycie i kompozytach węglowo-haloizytowych. Doktorantka wykonała prace eksperymentalne procesu adsorpcji w układzie statycznym, oceniając wpływ różnych adsorbentów na proces adsorpcji i stwierdziła że najlepszym adsorbentem był kompozyt węglowo-haloizytowy o symbolu HNT-m 800 dla którego, wykonała szczegółową analizę zależności dla wybranych parametrów na przebieg procesu adsorpcji (masa adsorbentu, pH środowiska, czas kontaktu, temperatura), a także wykonała dla tego adsorbentu pomiary w warunkach dynamicznych przy użyciu precyzyjnej techniki: inwersyjnej chromatografii cieczowej. Szeroka wiedza Doktorantki na temat możliwości wykorzystania różnych nowoczesnych narzędzi analitycznych do wykonania tego typu prac eksperymentalnych pozwoliła uzyskać Autorce interesujące wyniki badań, wyciągnąć ciekawe wnioski, a tym samym osiągnąć założone cele badań i zweryfikować postawione hipotezy pracy.

Z uwagi na bardzo trafną tematykę badawczą, zdefiniowany problem, prawidłowo zaplanowane oraz rzetelnie przeprowadzone badania i opracowane wnioski wysoko oceniam przedstawioną mi do oceny dysertację.

Zapytania, uwagi i komentarze, które pojawiły się podczas czytania rozprawy doktorskiej są następujące:

1. Pytanie/Komentarz: Istotnym elementem Pani pracy doktorskiej jest przedstawiona obróbka surowego haloizytu i preparatyka kompozytów węglowo-haloizytowych w rozdziale 7, zaś w Pani dorobku znajdują się patenty i zgłoszenia patentowe z tej tematyki, co pokazuje, że jest to Pani osiągnięcie autorskie, co uważam należało dobitnie zaznaczyć w treści rozdziału? Proszę o szczegóły.
2. Pytanie: Badane związki tj.: triklosan, chloroksylenol i chlorofen w procesie adsorpcji rozpatrywane były jako oddzielne zanieczyszczenia w roztworach wodnych? Czy brano pod uwagę też mieszaninę tych związków w jednym roztworze wodnym? Jakie mogą być rezultaty usuwania tych związków z mieszaniny?
3. Pytanie: Czy podejmowała Pani próby zastosowania zaproponowanych materiałów adsorpcyjnych w skali rzeczywistych wód zanieczyszczonych badanymi związkami? Jakie inne zanieczyszczenia w wodzie mogą być inhibitorami w procesie adsorpcji pochodnych fenolu?
4. Uwaga: Rys. 9.1 do 9.3 przeprowadzona analiza porównawcza mogła być wykonana dla takich samych stężeń zanieczyszczeń w roztworach.
5. Uwaga: Wykresy na rys. 9.4 – 9.6 powinny być w odwrotnej kolejności tj.: A i B. Ponadto na str. 116 w zdaniach 2 i 3 drugiego akapitu powinny być przywołane numery rysunków na których są przedstawione w zdaniach wartości liczbowe.
6. Uwaga: Na str. 137 w czwartym akapicie mowa jest o pojemności adsorpcyjnej badanych związków i w trzecim zdaniu znajduje się komentarz, że najwyższą pojemność adsorpcyjną uzyskano dla chlorofenu, a wyniki pokazują że dla triklosanu? Proszę o wyjaśnienie.
7. Komentarz: Moim zdaniem w tytule rozdziału 8 powinien być uwzględniony haloizyt i kompozyty węglowo-haloizytowe.

Cechy pracy doktorskiej, które zasługują na uznanie i pozwalają mi na postawienie wniosku o dopuszczenie pracy do publicznej obrony to:

1. aktualny temat badawczy o dużym znaczeniu dla ochrony środowiska wodnego,
2. zastosowanie nowatorskich materiałów adsorpcyjnych na bazie haloizytu wzbogacanego węglem,
3. wykonane eksperymenty badawcze pozwoliły jasno stwierdzić, że kompozyty węglowo-haloizytowe są skuteczne w usuwaniu pochodnych fenolu z wody i niezależnie od zastosowanego układu prowadzenia procesu adsorpcji (statycznego czy dynamicznego) adsorpcja badanych związków przebiega zgodnie z tym samym modelem (model Langmuira), a wartości stałych równowagi wzrastają w tej samej kolejności dla badanych związków: chloroksylenol < chlorofen < triklosan,
4. badania mają potencjał publikacyjny, o czym świadczy bardzo bogaty i zróżnicowany dorobek naukowy Doktorantki.

### 3. Podsumowanie i wnioski końcowe

Recenzowana praca doktorska swoim tematem, zakresem badań oraz zastosowaną nowatorską metodyką badawczą spełnia wszelkie wymogi stawiane pracom doktorskim, posiada istotne walory poznawcze w zakresie przedstawionego problemu badawczego oraz stanowi ważny wkład w rozwój dyscypliny nauki chemiczne.

Postawione cele i hipotezy pracy zostały w pełni osiągnięte, przedstawiona dysertacja prezentuje wysoką wartość naukową i użyteczną, jest przygotowana rzetelnie i starannie.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Laury Ewy Frydel pt.: „*Synteza i zastosowanie adsorbentów węglowo-haloizytowych do usuwania pochodnych fenolu z wody*” spełnia wymogi Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce* i zgodnie z wytycznymi Art. 187 prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w dyscyplinie nauki chemiczne oraz dowodzi umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Wobec powyższych faktów **składam wniosek** do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach **o dopuszczenie** Pani mgr Laury Ewy Frydel **do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.**