

dr hab. inż. Małgorzata M. Jaworska, profesor uczelni

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej

Politechnika Warszawska

**Recenzja rozprawy doktorskiej (doktorat wdrożeniowy) mgr Piotra Maćczaka
pt. „Zastosowanie flokulantów na bazie chitozanu i skrobi do oczyszczania wody
technologicznej z płukania filtrów stosowanych w procesie uzdatniania wody”**

Promotor: prof. dr hab. Halina Kaczmarek

Opiekun pomocniczy: mgr Katarzyna Wojciechowska

1. Podstawa formalna wykonania recenzji

Podstawą do przygotowania recenzji jest pismo z dnia 20.05.2024 prof. dr hab. Iwony Łakomskiej, Dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu z prośbą o przygotowanie recenzji doktoratu wdrożeniowego pt. „Zastosowanie flokulantów na bazie chitozanu i skrobi do oczyszczania wody technologicznej z płukania filtrów stosowanych w procesie uzdatniania wody” wykonanego przez p. mgr Piotra Maćczaka.

2. Treść i zakres rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do oceny praca poświęcona jest sprawdzeniu możliwości wykorzystania pochodnych chitozanu i skrobi do oczyszczania wody pochodzącej z płukania filtrów stosowanych w procesie uzdatniania wody.

Zaopatrzenie ludności w wodę pitną jest jednym z kluczowych problemów dzisiejszego świata. Jednocześnie przy kurczących się zasobach wody pitnej, duże znaczenie odgrywiają technologie uzdatniania sprzyjające ograniczeniu strat wody w procesie technologicznym. Płukanie filtrów wykorzystywanych w technologii uzdatniania wody generuje znaczne ilości wody popłuczynowej, która nieoczyszczona kierowana jest do ścieków, natomiast po oczyszczeniu może być zawrócona do procesu technologicznego ograniczając straty wody. W oczyszczaniu wody popłuczynowej stosuje się głównie koagulację i flokulację z wykorzystaniem syntetycznych polimerów, głównie poliakrylamidów. Ich monomery (akrylamidy) wykazują właściwości neurotoksyczne i kancerogenne, co stwarza duże zagrożenie w przypadku przedostania się ich do oczyszczonej wody pitnej. Doktorant swoje zainteresowania skierował w stronę nietoksycznych i biodegradowalnych biopolimerów, chitozanu i skrobi, co zwiększa proekologiczne znaczenie przeprowadzonych badań. Z tego względu pracę doktoranta uważam za istotną i o dużym znaczeniu społecznym.

Zakres pracy obejmował porównanie efektywności flokulacyjnej flokulantów poliakrylamidowych, wytworzenie i charakteryzację rozpuszczalnych w wodzie pochodnych

skrobi i chitozanu, przeprowadzenie testów flokulacji z wykorzystaniem natywnych biopolimerów oraz ich pochodnych, a także zbadanie biodegradacji osadów otrzymanych po procesie oczyszczania wody popłuczynowej.

Praca podzielona została na dwie części: część literaturową oraz część doświadczalną. Przegląd literatury zawiera 3 podrozdziały, następnie zaprezentowano cel pracy uzasadniając podjęte badania. W części doświadczalnej zaprezentowano materiały wykorzystywane w pracy oraz stosowane metody badawcze i analityczne (13 podrozdziałów), omówiono wyniki przeprowadzonych badań (9 podrozdziałów) oraz przedstawiono podsumowanie uzyskanych wyników. Pracę uzupełniono wykazem symboli, spisem literatury, spisem tabel, spisem rysunków.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska p. mgr Piotra Maćczaka liczy 132 strony z licznymi rysunkami, tabelami, streszczeniem w języku polskim i angielskim, spisem literatury (198 pozycji).

3. Ocena merytoryczna części jawnej rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska miała na celu wytworzenie rozpuszczalnych w wodzie bioflokulantów bazujących na chitozanie i skrobi, charakterystykę otrzymanych preparatów oraz ocenę ich potencjału aplikacyjnego do oczyszczania wody technologicznej z płukania filtrów stosowanych w procesie uzdatniania wody podziemnej w Stacji Uzdatniania Wody w Kutnie.

Rozprawa rozpoczyna się wprowadzeniem (p. 1. Wstęp), po którym zaprezentowano cel rozprawy doktorskiej (p. 2. Cel pracy). We Wstępie Doktorant zamieścił przegląd literatury koncentrując się na opisie technologii oczyszczania wody technologicznej pochodzącej z płukania filtrów, przedstawieniu bioflokulantów stosowanych w uzdatnianiu wody oraz zaprezentowaniu mechanizmów flokulacji i metod określania efektywności tego procesu. Doktorant umiejętnie wybrał i przedstawił dane literaturowe prezentując jedynie te informacje, które są niezbędne dla śledzenia toku pracy. **W pracy zabrakło jednak przeglądu patentów związanych z pracą, tym bardziej, że doktorat jest doktoratem wdrożeniowym, zatem potencjalnie powinien zakończyć się wdrożeniem przemysłowym opracowanego materiału i w takim przypadku czystość patentowa rozwiązania ma duże znaczenie. Doktorant nie zamieścił także informacji czy istnieją już technologie wykorzystujące oba biopolimery lub ich pochodne do oczyszczania wody pitnej.**

Część doświadczalną Doktorant rozpoczął od przedstawienia materiałów stosowanych w pracy, metod syntezy pochodnych polisacharydów, metod analitycznych oraz metod badawczych.

Doktorant rozpoczął badania od porównania efektywności flokulacji przeprowadzonej z wykorzystaniem dostępnych komercyjnie flokulantów poliakrylamidowych. Testy przeprowadzono w dwóch etapach: w pierwszym etapie polimery użyto samodzielnie, zaś w drugim etapie wykorzystano komercyjne flokulanty wraz z dodatkiem koagulanta (PAX XL10). Efektywność flokulacji oceniano na podstawie redukcji zmętnienia próbek wody oraz redukcji zawartości żelaza w próbkach wody (w badaniach wykorzystywano rzeczywiste próbki wody pochodzące z płukania filtrów). Badania te pozwoliły na dobranie odpowiedniej dawki komercyjnych flokulantów, ale przede wszystkim uzyskane wyniki stanowiły punkt odniesienia dla badań z wytworzonymi bioflokulantami.

W następnej kolejności Doktorant przeanalizował możliwe końcowe produkty otrzymane w wyniku modyfikacji skrobi i chitozanu: pochodne dialdehydowe oraz pochodne karboksymetylowe. Otrzymane pochodne scharakteryzowano analizując skład chemiczny i stopień podstawienia, przeprowadzono analizę FTIR, obserwacje mikroskopowe z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego (SEM), analizę termiczną (TG i DTG), analizę spektroskopową ^{13}C -NMR. Na podstawie przeprowadzonych badań potwierdzono strukturę otrzymanych pochodnych.

Ostatnie etapy badań koncentrowały się na sprawdzeniu zdolności flokulacyjnych otrzymanych pochodnych chitozanu i skrobi (testy Jar Test) oraz zbadaniu biodegradacji samych pochodnych bioflokulantów, jak również osadów poflokulacyjnych. Doktorant wykazał, że otrzymane bioflokulanty polisacharydowe (szczególnie karboksymetylowe pochodne) stosowane w optymalnej dawce redukują mętność i stężenie żelaza w stopniu porównywalnym do najlepszych komercyjnych flokulantów stosowanych obecnie w procesie uzdatniania wody. Niewątpliwą przewagą tych bioflokulantów jest ich biodegradacja, co znacząco wpływa na aspekt proekologiczny otrzymywanych odpadów poflokulacyjnych.

Stwierdzam, że mgr Piotr Maćczak zrealizował wyznaczone w pracy cele, wykazał się umiejętnością planowania i właściwej realizacji prac badawczych, a uzyskane wyniki stanowią istotny wkład w rozwój badań nad wykorzystaniem pochodnych chitozanu i skrobi w procesie oczyszczania wody po czyszczeniu filtrów w technologii jej uzdatniania. Wyniki badań Doktoranta zostały opublikowane w 4 publikacjach zamieszczonych w czasopismach posiadających IF (Indeks Hirscha 3, liczba cytowań 126 wg Scopus, stan na 05.08.2024).

Oceniając aspekty poznawcze rozprawy doktorskiej, za istotne osiągnięcia Doktoranta można uznać:

- charakteryzację otrzymanych dialdehydowych i karboksymetylowych pochodnych chitozanu oraz skrobi z wykorzystaniem nowoczesnych technik analitycznych;
- zaproponowanie mechanizmu flokulacji dla otrzymanych bioflokulantów;
- wykazanie przydatności otrzymanych bioflokulantów do oczyszczania wody po czyszczeniu filtrów w procesie uzdatniania wody;
- wykazanie biodegradacji otrzymanych bioflokulantów oraz osadów uzyskanych po oczyszczaniu wody.

W trakcie czytania pracy nasuwają się jednak pewne pytania, które mogą stanowić podstawę dyskusji:

1. Doktorant do określenia efektywności flokulacji bioflokulantów wykorzystał oznaczenie zmiany mętności i stężenia żelaza w próbkach wody. Chitozan jest w literaturze opisany jako dobry sorbent dla metali, w tym żelaza, jednak przegląd literatury nie zawiera informacji o oddziaływaniach chitozanu oraz skrobi z żelazem.
2. p. 3.2.7.: Doktorant w pracy nie zaznaczył, czy analizy chemiczne (oznaczanie żelaza i mętności) były zlecane akredytowanemu Laboratorium PWiK w Kutnie czy też były wykonywane samodzielnie. W drugim przypadku proszę o określenie, w jaki sposób przygotowywano/sprawdzano krzywe wzorcowe wykorzystywane w oznaczeniach spektrofotometrycznych żelaza i mętności.
3. Str. 59 i str. 82: Do próbek wody popłuczynowej dodawany był koagulant glinowy oznaczony jako PAX XL10. W przypadku badań ze skrobią, chitozanem i ich pochodnymi

koagulant dodawany był przed dodaniem bioflokulantów. W badaniach wstępnych z flokulantami poliakrylamidowymi nie określono kiedy dodawano koagulant: przed dodaniem flokulantu czy razem z nim? Czy w badaniach z bioflokulantami przeprowadzono testy bez dodatku koagulantu?

3. Str. 62: „Otrzymane pochodne polisacharydowe.... charakteryzowały się dobrą rozpuszczalnością w stężeniach odpowiadających dawkom stosowanym w procesie flokulacji...” – Doktorant w pracy nie określił rozpuszczalności otrzymanych rozpuszczalnych bioflokulantów, zaś określenie „dobra rozpuszczalność” może sugerować, że nie cały bioflokulant rozpuszczał się w próbkach.
4. Tabela 11.: Doktorant założył, że teoretyczna zawartość azotu w dialdehydowej pochodnej chitozanu wynosi 0,00. Na jakiej podstawie zrobiono takie założenie, skoro chitozan zawiera azot zarówno w merach glukozaminy jak i N-acetylglukozaminy?
5. Tabela 11.: w tabeli zaprezentowano wzory empiryczne chitozanu, skrobi oraz ich pochodnych, lecz w Materiałach i Metodach nie opisano sposobu wyznaczania tych wzorów.

Uwagi o charakterze edytorskim:

- wykaz stosowanych skrótów nie jest sporządzony w porządku alfabetycznym,

Uwagi przedstawione powyżej, poczynione z obowiązku recenzenta, nie umniejszają wartości poznawczej rozprawy i są tematami do dalszej dyskusji.

4. Wniosek końcowy

Praca nie budzi zastrzeżeń zarówno pod względem formalnym, jaki i merytorycznym. Została sformułowana poprawnie i wnosi elementy nowości naukowej. Analiza danych doświadczalnych jest prawidłowa. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość zastąpienia poliakrylamidowych flokulantów, bioflokulantami biodegradowalnymi i przyjaznymi dla środowiska. Opracowanie stanowi oryginalny dorobek autora.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska p. mgr Piotra Maćczaka spełnia wymagania formalne w odniesieniu do pracy doktorskiej, odpowiada wymogom określonym w artykule 187 Ustawy z dnia 20.07.2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce. Zwracam się, zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie p. mgr Piotra Maćczaka do dalszych etapów postępowania przewidzianego w przewodzie doktorskim.


dr hab. inż. Małgorzata Jaworska