

Prof. dr hab.
PIOTR STEPNOWSKI

Gdańsk, dnia 8 czerwca 2017 roku

Ocena dorobku naukowego dr Krzysztofa Kuśmierka ze szczególnym uwzględnieniem osiągnięcia naukowego opisanego w cyklu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego, którego tematem jest „Usuwanie związków chloroorganicznych z wody”

Dr Krzysztof Kuśmierk ukończył kierunek ochrona środowiska (specjalność: analityka skażeń środowiska) na Wydziale Biologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Łódzkiego w 2002 roku. W 2007 roku obronił na Wydziale Fizyki i Chemii tej samej uczelni rozprawę doktorską pt. „Wysokosprawna chromatografia cieczowa z detekcją w nadfiolecie w analizie moczu na zawartość endogennych i egzogennych tioli”, której promotorem był Pan prof. dr hab. Edward Bald. Na tym samym wydziale podjął pracę na stanowisku asystenta w latach 2002 – 2007, a od 2008 roku zatrudniony jest na stanowisku adiunkta w Instytucie Chemii na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.

Dr Krzysztof Kuśmierk opublikował 53 oryginalne prace naukowe, z czego 42 publikacje (33 w czasopismach z bazy JCR) po uzyskaniu stopnia doktora. W dorobku habilitanta jest również 61 wystąpień konferencyjnych. Jego prace cytowane były 445 razy (bez autocytowań), a aktualny indeks Hirscha wynosi 12.

Cykl prac stanowiący podstawę postępowania habilitacyjnego, którego tematem jest „Usuwanie związków chloroorganicznych z wody” składa się z 15 prac w czasopismach znajdujących się w bazie JCR. Część z nich to czasopisma renomowane o zasięgu międzynarodowym np. *Journal of Colloid and Interface Science* czy *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Łączny współczynnik oddziaływania (IF) tych prac wynosi 22,51, co daje nienajwyższą, uśrednioną wartość IF na pracę, ok. 1,5.

Celem podjętych przez kandydata badań było opracowanie szeregu metod usuwania i degradacji reprezentatywnych zanieczyszczeń chloroorganicznych (8 pochodnych chlorofenolu, kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego oraz kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego, odpowiednio CP, 2,4-D i MCPA) z roztworów wodnych. Są to jedne z najpowszechniej występujących zanieczyszczeń organicznych w różnych komponentach środowiska ze względu na ich masową produkcję i wielosektorowe zastosowanie w gospodarce. Wykazują się one przy tym nie tylko wysoką toksycznością (z mutagennością czy kancerogennością włącznie), ale także znaczącą persystencją środowiskową i zdolnością do niekontrolowanego rozprzestrzeniania się. Habilitant w swoich badaniach zastosował przede wszystkim techniki sorpcji na węglach aktywnych ale również metody utleniania chemicznego z udziałem nadtlenodisiarczanu diamonu czy katalitycznego wspomaganie degradacji nadtlenkiem wodoru w różnych układach sorpcyjnych. W cyklu znalazła się jedna praca poświęcona zastosowaniu materiałów węglowych i krzemionkowych w elektroanalitycznym oznaczaniu tych związków.

Ze względu na swoje negatywne cechy w ujęciu środowiskowym, wyżej wymienione pochodne chloroorganiczne to związki relatywnie dobrze poznane i opisane w literaturze światowej, również pod kątem technologii ich usuwania z wód i ścieków. Stąd oceniany cykl prac to w dużej mierze uzupełnienie

dotychczasowej wiedzy na temat możliwości ograniczania ich usuwania na drodze adsorpcji lub degradacji. Nie umniejsza to oczywiście wartości tych prac, a raczej uzmysławia trudność publikowania wyników z tego obszaru.

W pracy oznaczonej jako [H1] kandydat przedstawił wyniki badań poświęconych poznaniu zależności pomiędzy efektywnością sorpcji a strukturą porowatą sorbentów węglowych. Do badań wybrano sadzę, pylisty oraz sproszkowany węgiel aktywny, które scharakteryzowano pod kątem powierzchni właściwej, a także wielkości mikro- i mezoporów. W badaniach wyznaczono przebiegi kinetyczne sorpcji badanych chlorofenoli stwierdzając dobre dopasowanie do modelu kinetycznego pseudo II rzędu (*nota bene* we wszystkich badaniach kandydata ten model najlepiej odzwierciedlał dane eksperymentalne). Mechanizm adsorpcji został przy tym przebadany pod kątem kinetyki dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Jej przebieg wskazuje jednoznacznie, że za przebieg adsorpcji odpowiada kilka procesów, a nie tylko dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa. Z kolei izotermi adsorpcji zostały opisane zarówno modelem wysyceniowym Langmuira jak i liniowym Freundlicha, przy nieco lepszym dopasowaniu tego pierwszego, a wartości wyznaczonych maksymalnych pojemności adsorpcyjnych były ściśle skorelowane z wyznaczonymi powierzchniami właściwymi. W pracy omówiono także wpływ natury chemicznej sorbentów na zdolności sorpcyjne adsorbatów. Autor skorelował także budowę chemiczną z intensywnością sorpcji. Interpretując dane posługiwał się przy tym liczbą atomów chloru, podczas gdy bardziej poprawną wielkością odzwierciedlającą wielorakość oddziaływań powinna tu być hydrofobowość cząsteczki (np. opisana stałą podziału) lub indeks powierzchni dostępnej dla rozpuszczalnika.

Kolejne dwie prace cyklu [H2, H3] metodycznie bardzo do siebie podobne przedstawiają wyniki badań nad równoczesną adsorpcją 2,4-D, MCPA i chlorofenoli na węglach aktywnych typu F-300 i F-400 (Chemviron). W tym przypadku zdecydowanie lepsze dopasowanie danych eksperymentalnych miało miejsce przy zastosowaniu modelu Freundlicha. Nie przeprowadzono jednak głębszej dyskusji nad przyczynami tej prawidłowości, np. w kontekście heterogeniczności oddziaływań, ani energetycznego wymiaru zjawiska, czego można dokonać chociażby na podstawie wielkości wykładnika Freundlicha ($1/n$). Dodatkowo w pracy oznaczonej jako [H3] do opisu równoczesnej sorpcji badanych substancji zastosowano metodykę sztucznych sieci neuronowych, co należy uznać za ciekawe rozwiązanie, tym bardziej iż dzięki temu dość jednoznacznie udowodniono zarówno konkurencyjność jak i uprzywilejowanie adsorpcji jednych związków względem drugich.

W przypadku kolejnej pracy [H4] analizowano wpływ odczynu roztworu na proces adsorpcji na węglu aktywnym wybranych związków chloroorganicznych. Uzyskane wyniki zinterpretowano zarówno na podstawie zmienności stopnia zdysocjowania badanych pochodnych fenolu w gradiencie pH, jak i stopnia zjonizowania samego sorbentu. Dyskusja w mojej ocenie nie wnosi szczególnie istotnych nowości naukowych do dotychczasowej wiedzy na ten temat, a sam sposób interpretacji jest dość uproszczony i pozbawiony jakiegokolwiek matematycznego odniesienia do złożoności profilu zmienności stopnia zdysocjowania adsorbatów. Uważam również za niezbyt fortunne łączenie ze sobą poszczególnych punktów odnoszących się do % sorpcji w profilu pH (rysunek 3, praca [H4]). Nie jest to ani trend zmian ani tym bardziej realny przebieg tej zmienności pomiędzy punktami.

Praca [H5], nieco podobna w charakterze do poprzedniej publikacji z cyklu, przedstawia wyniki badań zależności zmienności adsorpcji 4-CP na wielościennych nanorurkach węglowych i węgla aktywnym wobec obecności różnych soli nieorganicznych. W toku przeprowadzonych eksperymentów habilitant stwierdził zwiększanie się szybkości adsorpcji 4-CP na nanorurkach w obecności trzech soli (NaCl, NaNO₃ oraz Na₂SO₄) dodawanych do roztworów wyjściowych w różnych stężeniach. Takiej zależności nie potwierdził stosując jako sorbent węgiel aktywny, natomiast stwierdził zwiększanie się jego pojemności sorpcyjnej przy podniesionej sile jonowej roztworu. Za szczególnie ciekawe należy w tym eksperymencie uznać zachowanie nanorurek wielościennych, dla których kandydat postuluje mechanizm agregowania wobec podniesionej siły jonowej. Uważam, że ten wątek badań jest bardzo ciekawy i warto go kontynuować w celu ostatecznego wyjaśnienia obserwowanych zjawisk.

Kolejna praca cyklu, oznaczona jako [H6] to dość oryginalnie sformułowany problem wpływu kształtu naczynia oraz sposobu i szybkości mieszania na wynik eksperymentu adsorpcyjnego. W wyniku jego przeprowadzenia autor dowiódł znaczących różnic w kinetyce adsorpcji w zależności od zmieniających się

warunków eksperymentu, natomiast różnice w pojemności adsorpcyjnej były niewielkie. W tym przypadku wyniki zostały dogłębnie omówione a ich interpretacja nie budzi zastrzeżeń.

Z kolei artykuł [H7] przedstawia wyniki badań nad zastosowaniem alternatywnych materiałów węglowych (C_2Cl_6 i $C-C_6Cl_6$) otrzymywanych metodą syntezy spaleniowej heksachloroetanu lub heksachlorobenzenu z azydkiem sodu. Eksperymenty prowadzono dla dwu sorbatów (2,4-DCP i 2,4-D) wobec sorbentów referencyjnych (Carbopack B i Vulcan XC72). Procesy na sorbentach alternatywnych okazały się osiągać równowagę dużo szybciej niż na materiałach konwencjonalnych. Ponadto wyniki eksperymentalne z łatwością dopasowywały zarówno do modelu Langmuira jak i Freundlicha. Kandydat skorelował uzyskane wyniki badań zarówno ze strukturą porowatą materiałów jak i ich chemią powierzchni. Wydaje się jednak, iż ich zastosowanie technologiczne, o ile w ogóle możliwe, jest dość odległe w czasie ze względu na bardzo wysoki koszt ich otrzymywania.

W artykule [H8] porównano sorpcję 4-CP na dwóch rodzajach krzemionek niemodyfikowanych i jednej funkcjonalizowanej grupami $-NH_2$. Materiał zmodyfikowany charakteryzował się najlepszymi parametrami, co dość łatwo wytłumaczyć można jego zasadowym charakterem powierzchni. Mimo tego, w porównaniu do węgla aktywnych, materiały te charakteryzują się dość niską zdolnością adsorpcyjną chlorofenoli i trudno je rekomendować jako wypełnienia alternatywne.

Kolejne prace cyklu [H9-H11] dotyczą próby zastosowania sorbentów opartych o materiały odpadowe (tzw. „low cost”). Jest to obecnie bardzo „modny” kierunek poszukiwań nowych materiałów, który nie tylko zaspokaja rosnące potrzeby gospodarki w zakresie efektywnych sorbentów do oczyszczania wody i ścieków, ale także eliminuje problem (przynajmniej w części) zagospodarowania odpadów. W pracach tych habilitant zaproponował użycie następujących sorbentów do usuwania związków chloroorganicznych: łupiny orzechów, węgle kamienne oraz popioły z węgla brunatnego. Zgodnie z oczekiwaniami parametry technologiczne tych materiałów nie są imponujące, jednak w przypadku niektórych z nich, w związku ze znikomym kosztem mogą stanowić one ciekawe rozwiązanie alternatywne, np. jak postuluje literatura przedmiotu w usuwaniu tego typu substancji z odcieków składowiskowych.

Zasadniczą częścią cyklu są publikacje poświęcone adsorpcji w kontekście usuwania uciążliwych zanieczyszczeń chloroorganicznych z wody. Równocześnie habilitant stosował także inne metody, w tym z użyciem technik degradacyjnych. W artykule oznaczonym jako [H12] przeprowadzono dość interesujące badania nad zastosowaniem nadtlenodisiarczynu(VI) diamonu do utleniania 2,4-DCP oraz 2,4-D. Badania poświęcone były optymalizacji procesu (dobór stężenia początkowego, pH, stężenia $Fe(II)$ i utleniacza oraz temperatury). Początkowy proces optymalizacji był znacząco ograniczony dużą rozpiętością pH, w których efektywność degradacji każdego ze związków była najlepsza. Kandydatowi udało się jednak tak dobrać warunki, iż w czasie 60 minut dochodziło do rozkładu obu substancji. Są to z całą pewnością badania na bardzo wstępnym etapie, na którym trudno jest jeszcze mówić o potencjale wdrożeniowym. Jednak dalsza optymalizacja warunków, być może przy współudziale innych reagentów mogłaby wpłynąć na obniżenie temperatury procesu i zawężenie zakresu optymalnego pH.

Kolejna publikacja cyklu [H13], dotyczy opracowania nowych pastowych elektrod węglowych i ich zastosowania w detekcji związków chloroorganicznych w wodzie techniką różnicowej woltamperometrii pulsowej. Według habilitanta, powód dla którego ta dość odległa tematycznie praca znalazła się w ocenianym cyklu, to fakt stosowania różnorodnych metod elektrotleniania do eliminacji związków chloroorganicznych z wód. Jest to argumentacja raczej mało przekonująca, a praca ta powinna zostać dołączona do „pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych”, co znacząco wzmocniłoby tę część dorobku habilitanta. Przechodząc jednak do omówienia samej pracy należy uznać, że przedstawione tam wyniki badań są bardzo ciekawe i stanowią interesującą alternatywę dla dotychczas stosowanych metod elektroanalitycznych. Autor modyfikował elektrody pastowe stosowanymi w badaniach adsorpcyjnych krzemionkami, węglami aktywnymi i sadzami, co w konsekwencji prowadziło do podwyższenia wartości natężenia prądu sygnału właściwych woltamogramów. Dowiedziono przy tym korelacji między tym natężeniem a powierzchnią właściwą zastosowanych modyfikatorów. W pracy opracowane metody poddane zostały walidacji oraz zastosowaniu do analizy próbek rzeczywistych.

W publikacjach kończących cykl, oznaczonych jako [H14-15], zbadano przydatność różnorodnych węgli aktywnych jako katalizatorów heterogenicznych do degradacji pochodnych chlorofenolu w obecności nadtlenu wodoru. W toku przeprowadzonych prac wytypowano najbardziej skuteczny układ kombinowany oparty o węgiel utleniony stężonym kwasem azotowym (V). Co ciekawe materiał ten był najmniej skuteczny w przypadku jego stosowania bez H₂O₂. Kandydat postuluje, iż fakt ten należy tłumaczyć różną trwałością nadtlenu w różnych zakresach pH, która w niektórych przypadkach zamiast aktywować generację rodników hydroksylowych prowadzi do degradacji nadtlenu. Praca [H15] to rozszerzenie tej ciekawej tematyki na większą pulę 8 pochodnych chlorofenolu w celu zweryfikowania podatności na degradację tych związków w zależności od budowy chemicznej. W tym przypadku posługiwanie się liczbą i położeniem podstawników halogenowych jest zdecydowanie bardziej uprawnione niż w przypadku pracy [H1], a przeprowadzona przez autora dyskusja w oparciu o podstawowe zależności struktura-aktywność jest na dobrym, naukowym poziomie.

Większość z dokonań Dr Kuśmierka przedstawionych w cyklu prac stanowiących osiągnięcie naukowe oceniam dobrze. Moje uwagi krytyczne należy traktować jako uzmysłowienie kandydatowi obszarów, na które należy zwrócić uwagę w dalszych badaniach, tak aby prace jego autorstwa nie tylko koncentrowały się na utylitarnym celu badawczym, ale również miały swój wkład w rozwój wiedzy podstawowej na temat badanych procesów, co będzie je czynić bardziej wartościowymi i poczytnymi. Należy również dodać, iż na podstawie oświadczeń współautorów wyraźnie widać, że habilitant jest autorem dominującym zarówno w kwestii koncepcji badań, ich przeprowadzenia jak i opublikowania. Co z pewnością godne jest podkreślenia, to fakt że w 12 pracach w cyklu jest pierwszym autorem.

Wśród pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych habilitanta należy wymienić jego pierwsze publikacje związane z tematyką pracy doktorskiej (11 artykułów w czasopismach z listy JCR), pracy nagrodzonej Nagrodą PTChem im. A. Zamoyskiego. Po doktoracie kandydat kontynuował tę tematykę czego owocem był kolejne niezłe opublikowane artykuły naukowe, w tym prace przeglądowe. W swojej karierze ma też publikacje z zakresu zastosowania techniki LC-MS do wykrywania i identyfikacji związków o właściwościach ciekłokrystalicznych. Zajmował się także analityką różnorodnych związków niebezpiecznych (chlorofenole, pestycydy, materiały wybuchowe, narkotyki). Od 2012 roku zajmuje się tematyką, która stała się podstawą ocenianego cyklu habilitacyjnego.

Dr Kuśmierk nie odbył ani jednego stażu w ośrodku zagranicznym czy nawet krajowym. Co prawda nie jest to wymóg formalny w procedurze ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego, to jednak stało się to dziś standardem dla kandydatów do tego stopnia w zakresie nauk eksperymentalnych. Uważam wręcz, że dalszy pomyślny rozwój naukowy kandydata w dużej mierze uzależniony jest od takiego stażu.

Habilitant brał udział w realizacji grantu wewnętrznego WAT pt.: „Degradacja i usuwanie związków chloroorganicznych z wody” (RMN 08-971) w charakterze kierownika. Niestety nie kierował, ani nie uczestniczył w charakterze wykonawcy w żadnym projekcie naukowym finansowanym ze źródeł zewnętrznych. To również niemały mankament w przypadku ubiegania się o status samodzielności naukowej.

Należy jednak dodać, iż kandydat był nagradzany za swoją działalność naukową. Był czterokrotnym współlaureatem zespołowej nagrody Rektora UŁ, jednokrotnie Rektora WAT oraz otrzymał Nagrodę PTChem im. Aleksandra Zamoyskiego za najlepszą pracę doktorską obronioną w 2007 roku.

W latach 2008-2016 był promotorem 34 prac dyplomowych. Pod jego kierunkiem powstały 22 prace inżynierskie i 12 prac magisterskich na kierunku Chemia. Był recenzentem 3 prac dyplomowych.

Podsumowując uważam, że Kandydat zaczyna być rozpoznawany przez międzynarodową społeczność naukową poprzez publikowanie prac w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, które były cytowane wielokrotnie. Brak współpracy międzynarodowej, a także znikoma aktywność grantowa obniża moją końcową ocenę Jego dotychczasowych dokonań. Liczę na to, że w najbliższej przyszłości oba te aspekty ulegną znaczącej poprawie. Należy jednak uznać, że osiągnięcie habilitanta jakim jest przedstawiony do oceny cykl 15 prac naukowych stanowi „znaczny wkład autora” w rozwój uprawianej przez niego dziedziny naukowej oraz, że w tej dziedzinie kandydat „wykazuje się istotną aktywnością naukową”. Wobec mojej pozytywnej oceny osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego przedstawionego w cyklu prac

oraz pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych, a także spełnieniem wszystkich wymogów ustawowych popieram wnioski o nadanie Dr Krzysztofowi Kuśmierkowi stopnia doktora habilitowanego nauk chemicznych w dyscyplinie chemia.

Prof. Stefanowski -