

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Dominiki Rapacz-Kinas pt.

„MOLEKULARNIE WDRUKOWANE POLIMERY JAKO SENSORY WOBEC S-METOLACHLORU”

Recenzja została wykonana na podstawie Uchwały Nr 273/23/RDND05/2024-2028 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna z dnia 10 czerwca 2026 r. oraz drukowanej wersji rozprawy doktorskiej otrzymanej przy piśmie Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej, z dnia 15 czerwca 2026 r., znak RDND05/191/2024-2028.

Rozprawa doktorska Pani mgr **Dominiki Rapacz-Kinas** opracowana została w oparciu o siedem wieloautorskich publikacji:

- P1:** Rapacz D*, Smolińska–Kempisty K, Wolska J. Progress in development and the current state of the art depending on the polymerization environment – Short review. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2024, vol. 12, nr 2, art. 112159, s. 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112159>. IF: 7.2, Pkt MNiSW: 100 pkt.
- P2:** Rapacz D*, Smolińska–Kempisty K, Wolska J. A novel green molecularly imprinted polymers synthesized in an aqueous medium as S–metolachlor sensitive materials. Talanta. 2024, vol. 280, art. 126674, s. 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126674>. IF: 6.1. Pkt MNiSW: 100 pkt.
- P3:** Rapacz D*, Smolińska–Kempisty K, Wolska J. Preparation and characterization of SPE column with smart green molecularly imprinted polymers materials for selective determination of S–metolachlor herbicide. Scientific Reports. 2025, vol. 15, art. 3153, s. 1-10. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-87685-2>. IF: 3.9. Pkt MNiSW: 140 pkt.
- P4:** Rapacz D*, Smolińska–Kempisty K, Wolska J. Detection of S–metolachlor herbicide in water samples using new molecularly imprinted polymer for solid–phase extraction. Journal of Water Process Engineering. 2025, vol. 75, art. 107980, s. 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.107980>. IF: 6.7. Pkt MNiSW: 100 pkt.
- P5:** Rapacz D*, Smolińska–Kempisty K, Wolska J. Eco friendly core–shell particles coated with molecularly imprinted polymers for S–metolachlor recognition and separation. Analytica Chimica Acta. 2025, vol. 1367, art. 344310, s. 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2025.344310>. IF: 6.0. Pkt MNiSW: 100 pkt.

P6: Rapacz–Kinas D*, Smolińska–Kempisty K, Wolska J. Core–shell molecularly imprinted polymer for selective recognition and detection of S–metolachlor in aqueous samples. Scientific Reports. 2026, vol. 16, art. 14750, s. 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-026-44780-2>. IF: 3.9. Pkt MNiSW: 140 pkt.

P7: Rapacz–Kinas D*, Smolińska–Kempisty K, Urbanowska A, Wolska J. Detection of S–metolachlor in Surface Water Near Cornfields Using pH-Sensitive Green Molecularly Imprinted Polymers. Molecules. 2026, vol. 31, art. 932, s. 1-17. <https://doi.org/10.3390/molecules31060932>. IF: 4.6. Pkt MNiSW: 140 pkt.

Doktorantka we wszystkich siedmiu publikacjach jest pierwszym autorem i autorem korespondencyjnym. W sześciu publikacjach współautorami są promotor oraz promotor pomocniczy, natomiast w siódmej, ostatniej pracy, do zespołu autorskiego dołączył czwarty współautor. Wkład autorów w powstanie publikacji został wskazany we wszystkich publikacjach, w sekcji CRediT authorship contribution statement. W odniesieniu do P. mgr Dominiki Rapacz-Kinas wskazano następujące zakresy zaangażowania:

P1: przygotowanie pierwotnej wersji manuskryptu, redakcja i korekta tekstu, wizualizacja, wykorzystanie oprogramowania, pozyskanie zasobów, prowadzenie badań, analiza formalna;

P2: redakcja pierwotnej wersji publikacji, walidacja, opracowanie metodologii, prowadzenie badań, analiza formalna, kuratorstwo danych;

P3: konceptualizacja, kuratorstwo danych, analiza formalna, opracowanie metodologii, prowadzenie badań, walidacja, redakcja pierwotnej wersji publikacji;

P4: redakcja pierwotnej wersji publikacji, opracowanie metodologii, prowadzenie badań, analiza formalna, kuratorstwo danych, konceptualizacja;

P5: redakcja pierwotnej wersji publikacji, konceptualizacja, opracowanie metodologii, prowadzenie badań, wizualizacja, analiza formalna, zarządzanie danymi;

P6: przygotowanie manuskryptu, zebranie i przetworzenie danych, przeprowadzenie analiz;

P7: konceptualizacja, opracowanie metodologii, walidacja, analiza formalna, prowadzenie badań, zarządzanie danymi, wizualizacja, przygotowanie pierwotnej wersji publikacji.

W rozprawie doktorskiej nie przedstawiono deklaracji dotyczącej indywidualnego, procentowego wkładu Doktorantki w powstanie poszczególnych publikacji, co implikuje przyjęcie równorzędnego udziału wszystkich autorów. W konsekwencji udział ten można oszacować na 33,33% dla każdej z publikacji P1–P6 (trzech autorów) oraz 25% dla publikacji P7 (czterech autorów). Na tej podstawie należy stwierdzić, że **zaangażowanie Doktorantki było znaczące i wieloaspektowe**, obejmując zarówno prace koncepcyjne, metodologiczne, jak i analityczne oraz redakcyjne.

Przedłożona rozprawa doktorska zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz publikacji wchodzących w skład rozprawy, wykaz stosowanych skrótów oraz klarownie

przedstawioną część merytoryczną: od wprowadzenia, przez cel pracy, zakres badawczy, wprowadzenie do każdej publikacji wraz z kopią tej pracy, dyskusję wyników badań, wskazanie źródeł finansowania badań oraz spis materiałów wykorzystanych przy redagowaniu rozprawy doktorskiej. Autorka zaprezentowała również swój bogaty życiorys naukowy, obejmujący wykaz 13 publikacji, 4 zgłoszeń patentowych, 15 wystąpień konferencyjnych, listę 4 odbytych staży w innych jednostkach naukowych, współpracę naukową, doświadczenie poparte udziałem w grantach B+R oraz Grupie Żywiec S.A., otrzymane stypendia i nagrody, odbyte szkolenia, prowadzone zajęcia dydaktyczne oraz działalność organizacyjną. Całość, zaprezentowana została na 132 stronach.

Badania zrealizowane w ramach doktoratu były współfinansowane z grantu badawczego „Molekularnie wdrukowany materiał sensoryczny do monitorowania stężenia mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym” (Narodowe Centrum Nauki, SONATA BIS 11 nr 2021/42/E/ST5/00019 (02NB/0002/22), subwencji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla Politechniki Wrocławskiej oraz wewnętrznego programu *Academia Professorum Iuniorum* Politechniki Wrocławskiej.

Cele szczegółowe pracy obejmowały:

- Otrzymanie molekularnie wdrukowanych polimerów blokowych, reagujących na zmiany temperatury lub pH, selektywnych wobec S–metolachloru; w tym dobór odpowiednich reagentów: monomerów funkcyjnych, środka sieciującego oraz poroforu, mających powinowactwo do S–metolachloru i spełniających założenia „zielonej chemii” oraz optymalizacja warunków reakcji;
- Opracowanie „zielonych” sorbentów typu rdzeń–otoczka, wykazujących odpowiedź na zmiany temperatury lub pH. Wyselekcjonowanie składu mieszaniny reakcyjnej oraz warunków syntezy.
- Zbadanie procesu adsorpcji S–metolachloru na polimerach blokowych oraz materiałach typu rdzeń–otoczka pod względem selektywności, kinetyki oraz izoterm sorpcji.
- Zaprojektowanie warunków sorpcji herbicydu na wszystkich rodzajach sorbentów w trybie statycznym, a także procesu sorpcji i desorpcji w trybie dynamicznym z wykorzystaniem kolumn typu SPE.
- Przetestowanie skuteczności otrzymanych materiałów w zakresie wykrywania i oznaczania stężenia S–metolachloru w próbkach rzeczywistych.
- Charakterystyka właściwości fizyko–chemicznych sorbentów m.in. poprzez wykorzystanie metody spektroskopii w podczerwieni, obrazowania skaningowym mikroskopem elektronowym, analizy termogravimetrycznej, czy techniki dynamicznego rozpraszania światła.

Założone cele zostały w pełni zrealizowane, a forma przedstawienia wyników prac ma charakter logiczny, sukcesywny i konsekwentny. Rozpoczyna się od pracy przeglądowej prezentującej stan wiedzy na temat polimerów wdrukowanych molekularnie selektywnych wobec herbicydów, zwłaszcza S-metolachloru (**P1**). Doktorantka podkreśla tutaj implikacje wynikające z problemu zanieczyszczenia środowiska wodnego złożonymi substancjami, w tym pozostałościami leków, narkotyków, surfaktantów, metali ciężkich oraz środków ochrony roślin, do których zalicza się herbicydy, pestycydy i fungicydy. Związki te, bardzo często występują w śladowych ilościach, a z uwagi na podobieństwo w zakresie budowy chemicznej i masy cząsteczkowej, przez co w znacznym stopniu utrudnione jest ich oznaczenie analityczne. Ta przesłanka skłoniła Doktorantkę do podjęcia prac badawczych nad poszukiwaniem rozwiązań dla odpowiedniego przygotowania próbek analitu w kierunku selektywnego oznaczania pod kątem zanieczyszczenia wód i ścieków S-metolachlorem. Nadrzędnym celem było wyeliminowanie interferencji utrudniającej proces analizy i wykrywania zanieczyszczenia. Ukierunkowała swoje poszukiwania na polimery wdrukowane molekularnie, przy założeniu że proces polimeryzacji prowadzony będzie w sposób kontrolowany, minimalizując straty energii, z wykorzystaniem ekologicznych środków porotwórczych na bazie wody, a równocześnie zapewniających możliwość samooczyszczania się materiałów sorpcyjnych, celem wielokrotnego wykorzystania.

Kolejne publikacje (**P2-P7**) mają charakter naukowo-badawczy. We wszystkich, zdefiniowany został zakres badawczy, materiały i metody badawcze, wyniki i dyskusja. W pracy **P2** Doktorantka szczegółowo przedstawiła wyniki ukierunkowane na pozyskanie selektywnych w stosunku do S-metolachloru blokowych polimerów wdrukowanych molekularnie. Powstały one na bazie N-izopropylakrylamidu, kwasu akrylowego i akryloamidu jako monomerów funkcyjnych (zmieszanych w stosunku molowym odpowiednio 11:14:11) oraz N,N'-metylenobis(akrylamid) jako środka sieciującego, S-metolachlor jako cząsteczki szablonu, a wody jako poroforu oraz środowiska reakcji. Jako inicjator wykorzystwała nadsiarczan amonu oraz N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminę. Oddziaływanie pomiędzy S-metolachlorem a monomerami funkcyjnymi zweryfikowała wykorzystując komputerowe modelowanie molekularne. Co ważne, w trakcie statycznych eksperymentów sorpcji (przez 24 godz.), Doktorantka pracowała na wieloskładnikowym roztworze, zawierającym herbicydy: S-metolachlor, atrazynę, glifosat oraz fenoksaprop-P-etylu, ale również testowała je na wodzie wodociągowej – oceniając selektywność materiałów bez i po korekcie odczynu wody. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazała istotną selektywność materiału sorpcyjnego.

W publikacji **P3** przedstawiła wyniki optymalizacji warunków sorpcji oraz desorpcji w trybie dynamicznym, uwzględniając dobór odpowiedniego modelu pracy w kolumnach SPE, z uwzględnieniem czasu inkubacji oraz temperatury desorpcji (4, 22 i 50°C). Badania wykazały, że proces desorpcji, który jednocześnie pełni funkcję samoregeneracji kolumny, przebiega najefektywniej w temperaturze 4°C. Zoptymalizowany układ, który umożliwił przeprowadzenie trzykrotnego cyklu sorpcji-desorpcji, z zachowaniem średniego

współczynnika regeneracji na poziomie 98%, pozwolił Jej na stworzenie szybkiej metody detekcji oraz oznaczania stężenia S–metolachloru w próbkach wody.

Kolejna publikacja **P4** – to prezentacja prac nad efektywnością wytworzonych blokowych polimerów wdrukowanych molekularnie, w zróżnicowanych warunkach pH względem badanego herbicydu. Procesy sorpcji wykonano dla odczynu: 2,5; 4,5; 6,5; 8,5 oraz 10,5. Doktorantka wykazała, że największe wartości sorpcji są możliwe przy pH 4,5 i 6,5. Co więcej, po złożonej serii eksperymentów dynamicznych z uwzględnieniem zmiany temperatury na przebieg procesu desorpcji, analizie kinetyki, izoterm sorpcji, badaniu widma IR, analizie SEM, pomiarze pęcznienia sorbentów w funkcji pH, wykazała możliwość zastosowania sorbentów w detekcji oraz oznaczaniu stężenia rozważanego herbicydu w próbkach modelowych i w złożonych matrycach środowiskowych.

Piąta z serii publikacji (**P5**) uwzględnia wyniki badań z **P2** (wypracowany skład mieszaniny reakcyjnej wykorzystanej do syntezy polimerów blokowych), i stanowi prezentację badań ukierunkowanych na ocenę selektywności polimerów typu rdzeń–otoczka z warstwą molekularnie wdrukowanego polimeru wrażliwego na zmiany temperatury. Testy przeprowadziła z wykorzystaniem eluentu - wody o temperaturze 4°C i 60°C oraz wodnego roztworu etanolu o stężeniach 10, 20 i 30%. Dla oceny efektywności materiału przeprowadziła testy sorpcji dynamicznej w kolumnach typu SPE, dobierając czas inkubacji polimerów z roztworem S–metolachloru. Scharakteryzowała proces sorpcji, przeprowadzając badania kinetyki oraz izoterm sorpcji. Wykazała, że rozważane polimery sorbują S–metolachlor około od dwóch do pięciu razy lepiej niż inne badane związki (atrazynę, glifosat fenoksaprop–P–etylu). Korzystne efekty desorpcji cząstek herbicydu uzyskała stosując wodę o temperaturze 4°C. Wykazała, iż zaletą rozwiązania jest mała ilość reagentów stosowanych podczas syntezy, co wynika z nanoszenia cienkiej warstwy polimeru na ziarna zmodyfikowanego poli(chlorku winylu), a także skrócony czas sorpcji.

Publikacja **P6**, to kontynuacja badań nad cząstkami typu rdzeń–otoczka z naniesioną warstwą polimeru molekularnie wdrukowanego. Do syntezy warstwy polimeru wdrukowanego molekularnie na ziarnach rdzenia, wykorzystwała stosunek molowy monomerów trzech najlepszych składów polimerów blokowych reagujących na pH, zaprezentowanych wcześniej w publikacji **P4**. Wyniki badań wykazały, że uzyskane sorbenty, wykazują wartości sorpcji S–metolachloru mniejsze, od uzyskanych dla polimerów blokowych.

Ostatnia z serii publikacji (**P7**) przedstawia charakterystykę procesu sorpcji oraz desorpcji cząstek typu rdzeń–otoczka z warstwą molekularnie wdrukowanego polimeru, omówionego wcześniej w pracy **P6**, oraz zastosowanie materiału do analizy S–metolachloru na rzeczywistych próbkach środowiskowych pobranych z akwenów wodnych, znajdujących się w pobliżu upraw kukurydzy. Wykazała, że cząstki typu rdzeń–otoczka z warstwą polimeru molekularnie wdrukowanego mogą być skuteczne być wykorzystywane do oceny zawartości S–metolachloru w badaniach rzeczywistych próbek środowiskowych.

Zgodnie z założeniami rozprawy doktorskiej wszystkie sorbenty zostały zsyntezowane w oparciu o zasady zielonej chemii, jednocześnie wpisując się w koncepcję „zielonego odcisku molekularnego”. Doktorantka wykazała, że opracowane materiały charakteryzują się właściwościami samoregenerującymi, umożliwiającymi ich wielokrotne wykorzystanie przy jednoczesnym znaczącym ograniczeniu ilości powstających odpadów procesowych.

Podjęta problematyka badawcza jest wysoce aktualna i odpowiada na współczesne wyzwania związane z monitorowaniem oraz usuwaniem mikrozanieczyszczeń z wód i ścieków, wpisując się w najnowsze kierunki rozwoju technologii środowiskowych.

Część opisowa rozprawy doktorskiej, w której Doktorantka omawia uzyskane wyniki badań, została przygotowana z dużą starannością zarówno pod względem edytorskim, oraz graficznym. Zarówno część teoretyczna, jak i interpretacyjna cechują się logiczną, klarowną i przejrzystą narracją. Wyniki badań oraz przeprowadzonych analiz przedstawiono głównie w formie opisowej, natomiast liczne tabele i grafiki zostały zaprezentowane w publikacjach stanowiących integralny dorobek pracy.

Doktorantka zgromadziła obszerny i wartościowy zestaw literatury, obejmujący liczne publikacje międzynarodowe, które w przeważającej mierze tworzą rzetelny i aktualny przegląd stanu wiedzy w analizowanym obszarze badawczym.

W analizowanej rozprawie doktorskiej nie odnotowałam błędów ani uchybień merytorycznych, które mogłyby w istotny sposób wpłynąć na jej ostateczną ocenę. Pod dyskusję chciałabym poddać jedynie dwie kwestie:

- 1) zauważalny jest brak wyraźnie sformułowanych tez lub hipotez badawczych, które – choć nie stanowią wymogu formalnego – pozostają ważnym elementem tradycji akademickiej i ułatwiają jednoznaczne określenie kierunku prowadzonych badań;
- 2) w części opisowej rozprawy doktorskiej brakuje odrębnego rozdziału poświęconego metodyce badań. Metodyka została wprowadzie szczegółowo przedstawiona w publikacjach naukowych stanowiących dorobek Doktorantki, jednak syntetyczne jej ujęcie w treści rozprawy byłoby korzystne z punktu widzenia przejrzystości i kompletności dokumentu.

Podsumowując, w mojej ocenie, przedłożona przez Panią **mgr Dominiki Rapacz-Kinas** rozprawa doktorska, jest dobrym przykładem prawidłowo zaplanowanych i zrealizowanych badań. Posiada charakter poznawczy, poparty wynikami badań laboratoryjnych. Zastosowana przez Nią metodyka oraz narzędzia badawcze celem rozwiązania problemu badawczego należą do aktualnych. Oryginalnym osiągnięciem jest wymiar praktyczny przeprowadzonych badań - wskazanie nowych materiałów, które mogą być wykorzystywane w procesie monitorowania stężenia oraz oznaczania zawartości herbicydu S–metolachloru w próbkach środowiskowych, wodach i ściekach, co z pewnością w znacznym stopniu usprawni analitykę laboratoryjną. Doktorantka dowiodła umiejętności analizowania faktów, planowania i przeprowadzania wielu eksperymentów laboratoryjnych a także krytycznej i wnikliwej

interpretacji ich rezultatów. Potwierdziła tym, że posiada zarówno ugruntowaną wiedzę teoretyczną, jak i umiejętność właściwego, poprawnego organizowania oraz prowadzenia badań naukowych.

W moim przekonaniu, rozprawa doktorska Pani **mgr Dominiki Rapacz-Kinas**, pt. *„Molekularnie wdrukowane polimery jako sensory wobec S-metolachloru”* spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (t.j. Dz. U. z 2017 r., poz. 1789 z późn. zm.). W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pani **mgr Dominiki Rapacz-Kinas** do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Biorąc pod uwagę znaczenie podjętej tematyki badawczej, szeroki zakres zrealizowanych licznych eksperymentów wraz z ich wnikliwą i przejrzystą interpretacją, poziom naukowy cyklu siedmiu publikacji oraz logiczne i staranne opracowanie rozprawy doktorskiej przez Panią mgr Dominikę Rapacz-Kinas, wnoszę o przyznanie wyróżnienia przedmiotowej rozprawie doktorskiej.