

Prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski
Profesor zwyczajny

Szczecin, 28.08.2015

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska,
Zakład Technologii Wody i Inżynierii Środowiska
ul. Pułaskiego 10
70-322 Szczecin

Recenzja

pracy doktorskiej pt.

„Nanostrukturalne fotokatalizatory - synteza, właściwości i zastosowanie do degradacji zanieczyszczeń wody”

wykonawca pracy: **mgr Maciej Długosz**

promotor pracy : **dr hab. Krzysztof Szczubiałka, prof. UJ**

1) Uwagi ogólne

Recenzję niniejszą wykonałem dla Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Recenzowana praca posiada 124 strony maszynopisu, wraz z tabelami, rysunkami, spisem literatury oraz załącznikami (streszczenie, spis tabel, spis rysunków i spis zawartości pracy oraz wykaz dorobku naukowego). 48 stron przeznaczono na opracowanie literaturowe. Koncepcja pracy ustawiona jest według klasycznego układu prac doktorskich: 1) Część teoretyczna(literaturowa); 2) Część eksperymentalna z omówieniem wyników; 3) Wnioski; 4) Cytowana literatura.

Praca napisana jest poprawnym j. polskim, wydrukowana jest bardzo estetycznie i starannie, co sprawia, że maszynopis czyta się z przyjemnością.

2) Aktualność tematu i cel pracy

Wybór tematu pracy i podjęcie badań uzasadniony został przez Doktoranta w wstępie do pracy. Głównym problemem technicznym występującym w procesach fotokatalitycznego oczyszczania wody jest separacja proszkowych fotokatalizatorów z mieszaniny poreakcyjnej i ponowny ich zawrót do procesu. Problem ten nasila się, gdy stosujemy nano-metryczne cząstki. Dlatego rozwiązania zmierzają do immobilizacji nano-fotokatalizatora na nośnikach, które mają różną postać (proszki-ziarna o większych wymiarach, polimery, lita ceramika, itp.). Po immobilizacji często obserwuje się obniżenie aktywności ze względu na ograniczoną dostępność miejsc aktywnych na powierzchni - dla reagentów i promieniowania.

Jednym z celów niniejszej pracy była synteza nowych hybrydowych fotokatalizatorów TiO_2 na ekspandowanym perlicie (EP), aby badać strukturę fotokatalizatorów i rozkład modelowego fenolu w wodzie, a na tej podstawie wybór "optymalnej temperatury kalcynacji". "Optymalny" fotokatalizator EP- TiO_2 -773 testowany był dalej w utlenianiu sulfametoksazolu (SMX) w wodzie oraz analizowano produkty rozkładu w celu ustaleniu mechanizmu reakcji jego fotodegradacji.

Do badania reakcji z udziałem tlenu singletowego immobilizowano róż bengalski (RB) na nano-glince, tzn. montmorylonicie Cloisite 30B (C30B). Testowanym zanieczyszczeniem wody w tym przypadku była niebezpieczna mikrocystyna-LR wyekstrahowana z liofilizowanych komórek *Microcystitis aeruginosa* PCCC 7813. Badano również strukturę fotokatalizatora oraz mechanizm fotodegradacji.

Trzecim fragmentem pracy było badanie fotodegradacji roksytromycyny (ROX) z wykorzystaniem "koloidalnego TiO_2 ", który nie był immobilizowany na jakimkolwiek nośniku. Badano strukturę fotokatalizatora i kinetykę reakcji.

Tematyka pracy mieści się we współczesnych trendach zmierzających do opracowania poddających się odzyskowi i aktywnych fotokatalizatorów utleniających niebezpieczne mikrozanieczyszczenia wody z użyciem dostępnego promieniowania słonecznego i z udziałem rodnika hydroksylowego lub tlenu singletowego.

3) Ocena pracy

Praca przedstawia stan zagadnienia głównie na podstawie zagranicznych publikacji (172 pozycje), zawiera bardzo duży zakres badań eksperymentalnych i jest obficie zilustrowana wynikami.

W części literaturowej omówiono stan wiedzy nt. fotokatalizy i jej mechanizmów, zwłaszcza z udziałem tlenu singletowego. Opisano główne metody otrzymywania fotokatalitycznego TiO_2 . Duża część przeglądu literaturowego poświęcona była problemowi obecności mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych, z którymi nie radzą sobie współczesne technologie oczyszczania ścieków komunalnych. Doktorant szczegółowo omówił obecność i sposoby usuwania z wody sulfametoksazolu (SMX), roksytromycyny (ROX) i mikrocystyn (MC), co jest zasadne, bowiem były one modelowymi zanieczyszczeniami podlegającymi degradacji w trakcie badań poszczególnych fotokatalizatorów. Doktorant widzi również zagrożenia z tym związane, ponieważ farmaceutyki sorbują się na osadzie czynnym, który jest *"używany jako biomasa do nawożenia pól i rekultywacji"* (str. 37). Aktualnie to rozwiązanie jest już w fazie zanikającej, gdyż osady ściekowe poddaje się fermentacji metanowej, suszeniu i ewentualnie spalaniu. Również sugestia, że antybiotyki usuwana się w oczyszczalniach ścieków metodami membranowymi i poprzez adsorpcję na węglach aktywnych, nie weszła jeszcze do technologii oczyszczania ścieków komunalnych.

Część doświadczalna, jak podałem wcześniej, zawiera szeroki zakres badań eksperymentalnych.

Prace badawcze ukierunkowane na analizę fotokatalizatorów i produktów reakcji przeprowadzone były przez Doktoranta z zastosowaniem właściwie dobranych technik pomiarowych. Stosowano następujące metody: skaningową mikroskopię elektronową (SEM) ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS); proszkową dyfrakcję rentgenowską (XRD), spektroskopię UV-Vis i spektroskopię FTIR, pomiar powierzchni metodą BET, wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) z detekcją UV-Vis i ultrasprawną chromatografię cieczową (UPLC) z tandemowym detektorem masowym (UPLC-MS/MS), pomiar rozmiarów nanocząstek metodą dynamicznego rozproszenia światła (DLS), mikroskopię konfokalną oraz klasyczne

metody analizy chemicznej, np. pomiar chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), itp.

Omówienie wyników stanowi najważniejszą część pracy doktorskiej, wartościowo jak i objętościowo. Interpretacja wyników badań jest poprawna. Swoje pomiary Doktorant próbuje dyskutować w relacji z danymi literaturowymi, podkreśla uzyskane elementy nowości. Pewien niedosyt można odnieść przy dokumentacji zjawiska interkalacji różu bengalskiego(RB) między warstwy montmorylonitu. Przedstawiony dyfraktogram PXRD (str. 97) i wyliczone stałe odległości międzypłaszczyznowe wskazują na niewielki zakres zjawiska.

Przedstawiona praca wskazuje, że z generalnego zadania podanego w temacie i celu pracy Doktorant wywiązał się poprawnie, co świadczy o dobrym przygotowaniu do prowadzenia badań materiałów i reakcji fotokatalitycznych, z wykorzystaniem różnorodnych metod. Godzi się podkreślić, że Doktorant zmuszony był poruszać się w wielu interdyscyplinarnych obszarach badawczych, co nie jest łatwe.

Praca posiada bardzo ciekawy materiał zawarty w trzech różnych częściach, mianowicie badano fotokatalizatory pływające, sedymentujące i zawieszane. Moim zdaniem najwartościowszymi osiągnięciami o znaczeniu podstawowym i praktycznym w recenzowanej pracy są:

- 1) Otrzymanie fotokatalizatora z immobilizowanym TiO_2 na ekspandowanym perlicie (EP) oraz przeprowadzenie jego pełnej charakterystyki.
- 2) Preparatyka i badania hybrydowego fotosensybilizatora tlenu singletowego RBC30B.
- 3) Opracowanie metod analitycznych do identyfikacji produktów pośrednich i przeprowadzenie badań mechanizmów fotodegradacji sulfametoksazolu, roksytromycyny i mikrocytyny-LR.
- 4) Podjęcie doświadczeń nad problemem stabilności immobilizowanego TiO_2 -EP oraz jego żywotności w długookresowej pracy.

Przedstawiona do recenzji praca zawiera kilka miejsc, które są dyskusyjne i wymagają wyjaśnienia przez Doktoranta:

- 1) Literatura dotyczące pływających fotokatalizatorów jest bardzo bogata, są nawet aplikacje w dużej skali pilotowej, dlatego ewentualne poszerzenie części pracy nr 1.1.4 (str. 26) umocniłaby zasadność głównego celu pracy.

- 2) We wprowadzeniu do ciekawej pracy zabrakło uzasadnienia, dlaczego do preparatyki wybrano tylko trzy temperatury kalcynacji 573, 773 i 973 K (300, 500 i 700 °C), które stanowiły podstawę do optymalizacji sposobu preparatyki.
- 3) str.15 - większość stosowanych skrótów odnosi się do angielskiej terminologii, której nie przytoczono, zostawiając jedynie polskie tłumaczenia.
- 4) str.24. Napisano, że w metodzie siarczanowej otrzymywania ditlenku tytanu $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ jest hydrolizowany do czystego rutyłu, co nie odpowiada etapom technologii siarczanowej.
- 5) Stosowany perlit eksandowany (EP) zawierał 1 - 5 % Fe_2O_3 (str.50). Wiadomo, że modyfikacja ditlenku tytanu niewielkimi dodatkami żelaza poprawia efekt fotokatalityczny, zwłaszcza w zakresie widzialnym. Doktorant nie podjął ustalenia, czy żelazo z EP nie bierze udziału w reakcji fotokatalitycznej.
- 6) Zbędne było dublowanie opisów niektórych metod analitycznych przy fotodegradacji sulfametoksazolu (51-51), roksytromycyny (str. 83-84) i mikrocystyny-LR (str. 92-94). Lokalizacja opisów metod analitycznych w jednym miejscu na początku części doświadczalnej byłaby satysfakcjonująca.
- 7) str.54 - zastosowane zawartości fotokatalizatorów podczas reakcji fotodegradacji są bardzo wysokie, tzn. 100 mg w 30 ml (str. 54), co daje nie spotykane w literaturze 3.3 g/dm^3 . Zwykle optymalnie stosuje się do 0.5 g/dm^3 , gdyż dalsze podwyższanie stężenia fotokatalizatora obniża aktywność, ze względu na rozpraszanie światła. Czym więc uzasadnia się tak wysokie stężenia fotokatalizatora?
- 8) str. 58- W dyskusji rys. 13 Doktorant używa mikroskopii SEM do "wglądu w strukturę fotokatalizatorów", mając na myśli morfologię powierzchni. Również, na powierzchni dostrzega "pojedyncze nanonocząstki", co przy skali mikrometrycznej zdjęć jest raczej trudne do zauważenia.
- 9) Rys. 16 i rys.17. Ciekawym wynikiem byłoby połączenie obliczonych średnic ziaren TiO_2 z obliczonymi wymiarami kryształitów TiO_2 .
- 10) Str. 83 i dalsze. Stosowanie terminu "koloidalny TiO_2 " wobec próbek które uległy kalcynacji w temperaturze 500 °C jest niezbyt fortunate.
- 11) Drobne uchybienia natury korektorskiej zaznaczone są w maszynopisie.

Powyższe uwagi w niczym nie podważają aspektów merytorycznych pracy, a wynikają z chęci doprecyzowania dyskusji i pracy, a także wskazania kierunków następnych badań. Duża część wyników była już publikowana (łącznie 5 publikacji: „*J.Mater. Chem. A*”,

„Anal. Method”, „Chem. Comm.”, „J. Hazard. Mater.”, „Nanopart. Res.”) i prezentowana w 14 komunikatach i posterach na konferencjach. Wyniki zawarte są też w 1 zgłoszeniu patentowym, gdzie Doktorant ma współudział.

Wniosek końcowy

Uważam, że Doktorant w pracy doktorskiej wykazał wiedzę w zakresie podstaw fotokatalizy, potrafił prawidłowo planować i prowadzić stosowane badania laboratoryjne, poprawnie interpretować i analizować wyniki pomiarów z zaawansowanych metod analitycznych. Oprócz posiadania wiedzy teoretycznej i sprawności eksperymentalnej wniósł elementy nowości w poznanie podstaw i rozwój syntezy nowych materiałów fotokatalitycznych oraz ustalenia mechanizmów reakcji.

Przedstawiona do recenzji praca pt. *„Nanostrukturalne fotokatalizatory - synteza, właściwości i zastosowanie do degradacji mikrozanieczyszczeń wody”*, wykonana przez mgr **Macieja Długosza**, posiada więc wysoką wartość poznawczą i aplikacyjną. Stwierdzam, że spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące ustawowe przepisy (Art. 13, jednolity tekst ustawy z dnia 14 marca 2003 r, Dz.U.Nr 65, poz. 595 z późn. zm.). Wnoszę o przyjęcie pracy i dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jakość pracy doktorskiej, poparta publikacjami w uznanych czasopismach, uzyskanym patentem i aktywnością naukową na konferencjach oraz aktywnością badawczą w grantach, upoważnia mnie do przedłożenia wniosku o wyróżnienie niniejszej pracy doktorskiej.

Prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski

