



AGH WIMiC

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych

Prof dr hab. inż. Włodzimierz Mozgawa

Recenzja rozprawy doktorskiej Mgr Macieja Długosza pt.
„Nanostrukturalne fotokatalizatory – synteza, właściwości i zastosowanie
do degradacji mikrozanieczyszczeń wody”
wykonanej pod kierunkiem Prof. Krzysztofa Szczubiałka
na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

Przedstawiona do recenzji rozprawa Pana Mgr Macieja Długosza dotyczy badań nad wykorzystaniem nanostrukturalnych fotokatalizatorów do degradacji mikrozanieczyszczeń wody. Zrealizowane prace ukierunkowane były na opracowaniu metod syntezy fotokatalizatorów, szeroko zakrojonych badaniach struktur i właściwości otrzymanych materiałów i finalnym wykorzystaniu ich w procesach degradacji niebezpiecznych dla człowieka i środowiska mikrozanieczyszczeń. Zanieczyszczenia te to m.in. antybiotyki czy toksyczne metabolity niektórych mikroorganizmów. Co warto podkreślić już na wstępie recenzji, zanieczyszczenia takie są niezwykle trudne do dezaktywacji z wykorzystaniem innych metod stosowanych do oczyszczania ścieków. Trudno zatem przecenić aktualność i znaczenie przeprowadzonych badań tym bardziej,

że wpisują się one w niezwykle ważną i ciągle rozwijaną tematykę badawczą Zespołu Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów Wydział Chemii UJ, kierowanym przez Profesora Marię Nowakowską w którym coraz bardziej istotną rolę odgrywają promotor pracy Profesor Krzysztof Szczubiałka i jego współpracownicy.

Rozprawa zredagowana jest w układzie tradycyjnym tzn. można wydzielić część teoretyczną (pierwsze 3 rozdziały wraz z wieloma podrozdziałami), część eksperymentalną związaną z badaniami własnymi, którą rozdzielono na 3 autonomiczne segmenty: część pierwsza związaną z pływającym fotokatalizatorem opartym na TiO_2 do fotodegradacji sulfametoksazolu, część drugą związaną z fotodegradacją roksytromycyny (ROX) z wykorzystaniem koloidalnego TiO_2 oraz część trzecią związaną z fotodegradacją mikrocystyny-LR (MC-LR) z wykorzystaniem hybrydowego fotosensybilizatora tlenu singletowego. Bardzo dobrym pomysłem wykorzystanym w pracy była dyskusja wyników i przedstawienie podsumowania każdej części w formie wniosków szczegółowych. Całość dzieła uzupełnia rozdział w którym przedstawiono wnioski o charakterze bardziej ogólnym.

Dodatkowo w pracy zamieszczono dorobek naukowy Autora, który należy uznać za bardzo dobry jak na ten etap Jego rozwoju. Składa się na niego m.in. 5 publikacji, które ukazały się w czasopiśmie z bazy JCR o wysokim współczynniku oddziaływania IF (jak np. *Journal of Hazardous Materials*, *Journal of Materials Chemistry A* czy *Chemical Communications*), przy czym 4 z nich wiążą się bezpośrednio z tematyką pracy. Warto też podkreślić, że Doktorant czterokrotnie jest pierwszym autorem tych publikacji. Mgr Długosz jest także współautorem jednego patentu, a wyniki badań były ponadto prezentowane 14 razy na konferencjach naukowych.

Ponieważ zarówno publikacje jak i wystąpienia konferencyjne związane z tematyką pracy podlegały szczegółowej weryfikacji środowiska naukowego, recenzent oceniając dysertację staje w dość wygodnej sytuacji braku konieczności weryfikowania wszystkich aspektów strony merytorycznej pracy, gdyż większość z nich została już pozytywnie i kompetentnie zweryfikowana przez wielu innych badaczy.

Warto też dodać, że przytoczona bibliografia, prezentowana na końcu pracy to 172 pozycje z czego znaczna część ukazała się w ostatnich latach. Można się tylko

zastanawiać dlaczego w spisie literatury brak pozycji własnych samego Autora związanych z pracą mimo, iż są - jak już wspomniano – wymienione w wykazie osiągnięć.

Część literaturowa pracy to zwięzły opis zawarty w trzech częściach poświęconych kolejno: fotokatalizatorom ze szczególnym naciskiem położonym na te oparte o TiO_2 i fotosensybilizowany tlen singletowy, znaczeniu wody (a właściwie zanieczyszczeniom farmaceutycznym wody – i chyba taki tytuł tego rozdziału byłby lepszy) oraz mikrocystynom i sposobom oczyszczania wody z tych hepatotoksyn. Doktorantowi udało się w syntetyczny i bardzo elegancki sposób przedstawić dostępne w literaturze, ważniejsze zagadnienia związane z tematyką pracy. Bazując na 144 pozycjach literaturowych pokazał dobre rozeznanie w piśmiennictwie, a opisane zagadnienia zostały przedstawione w sposób jasny i kompetentny, co świadczy o dobrym zrozumieniu opisywanych problemów. Lektura części literaturowej uświadamia czytelnikowi jak groźne dla organizmu człowieka mogą być opisywane mikrozanieczyszczenia. Powoduje to, że niemal z napięciem oczekuje się sformułowania celu pracy (jak to zwykle w rozprawach doktorskich bywa), w którym Autor przedstawiłby jaki problem naukowy zamierza rozwiązać. Jednak w dysertacji próżno go szukać. Uczciwie trzeba przyznać, że cel taki, po lekturze wstępu i całej części literaturowej jest dość oczywisty, niemniej jego literalne sformułowanie to „ustawowy” wymóg stawiany pracom doktorskim.

Badania własne Autor opisał, jak wspomniano, w trzech obszernych częściach. Każda z nich zawiera rozdziały opisujące materiały będące przedmiotem badań, szczegóły eksperymentalne i opis stosowanych metod pomiarowych. Najbardziej rozbudowany fragment w każdej z tych części to rozdziały opisujące wyniki i ich dyskusję, które kończą wnioski.

Z podziwem należy odnieść się do zakresu przeprowadzonych badań. Nie sposób nie docenić ogromnej ilości zaplanowanych i przeprowadzonych eksperymentów, która zdecydowanie przekracza wymagania stawiane zwyczajowo pracom doktorskim. Powstaje wrażenie, że badania opisane w każdej z trzech części (a już na pewno w

części pierwszej i trzeciej) mogłyby być podstawą odrębnej pracy doktorskiej. Tym bardziej, że tylko niektóre rodzaje badań powtarzają się we wszystkich częściach (jak np. badania z wykorzystaniem spektroskopii optycznej czy dyfrakcji rentgenowskiej). Duża ich część jest wyraźnie dedykowana potrzebom opisanie odrębnego fotokatalizatora w odrębnej części pracy.

Rozdziały zawarte w partii pierwszej części eksperymentalnej przedstawiają badania nad pływającym fotokatalizatorem zsyntezowanym w oparciu o bezpośrednią hydrolizę TIP (izopropoksyłanu tytanu (IV)) na ziarnach perlitu ekspandowanego i następną obróbkę termiczną w różnych temperaturach. Pomysł, aby tak przygotować fotokatalizator wydaje się znakomity, gdyż dzięki wysokiej porowatości zamkniętej perlitu otrzymano materiał posiadający zdolność do unoszenia się na wodzie, co eliminuje ograniczenia związane z małą dostępnością światła, stanowiący problemem w konwencjonalnych układach zawierających koloidalny TiO_2 . Otrzymane kompozyty zostały poddane kompleksowej analizie fizykochemicznej w celu określenia wpływu temperatury kalcynacji na jego strukturę. Właściwości fotokatalityczne materiałów zostały określone w oparciu o fotodegradację fenolu jako modelowego zanieczyszczenia. Za najważniejsze osiągnięcie tej części należy uznać wyznaczenie optymalnych warunków syntezy, w tym przede wszystkim temperatury obróbki termicznej, która pozwala uzyskać materiał o takiej strukturze, aby reakcja fotokatalityczna była maksymalnie efektywna (wybrano kompozyt kalcynowany w 773K). W pracy zaproponowano mechanizm działania fotokatalizatora, w którym dominuje utlenianie z wykorzystaniem fotogenerowanych rodników hydroksylowych. Przydatność kompozytów do potencjalnego zastosowania do doczyszczania wody w zbiornikach wodnych wykazano przez potwierdzenie jego aktywności również po wielokrotnych naświetlaniach. W kolejnym etapie tej części badań wykazano użyteczność wyselekcjonowanego pływającego kompozytu do fotokatalitycznego rozkładu sulfametoksazolu (SMX). Potwierdzono, że może on znacznie przyspieszyć degradację tego zanieczyszczenia w szerokim zakresie pH pod wpływem promieniowania z zakresu bliskiego UV. Wykazano, że w wyniku fotodegradacji SMX powstają produkty podobne do tych wytwarzanych w wyniku metabolizmu antybiotyku.

Rozdziały zawarte w partii drugiej części eksperymentalnej przedstawiają badania nad fotodegradacją roksytromycyny (ROX) z wykorzystaniem koloidalnego TiO_2 . To bardziej konwencjonalne podejście do problemu usuwania mikrozanieczyszczeń wody. Do syntezy nanostrukturalnego TiO_2 i tym razem wykorzystano TIP. Wykazano, że reakcja rozkładu ROX zachodzi zgodnie z kinetyką pseudo-pierwszego rzędu (należy dodać, że kinetyki takie zostały także wyznaczone w pozostałych dwóch częściach). Zidentyfikowano produkty procesu, które stanowią głównie pochodne będące produktami hydroksylowania i utleniania, mające znacznie ograniczoną aktywność antybakteryjną.

I wreszcie, rozdziały zawarte w partii trzeciej części eksperymentalnej przedstawiają badania nad fotodegradacją mikrocystyny-LR z wykorzystaniem hybrydowego fotosensybilizatora tlenu singletowego. W ocenie recenzenta to najważniejsza część pracy, gdyż otrzymane wyniki i ich interpretacja noszą znamiona najbardziej odkrywczych i tym samym są najbardziej oryginalne. Otrzymano hybrydowy fotokatalizator, w którym interkalacyjnie wprowadzono w przestrzenie międzypakietowe zhydrofobizowanego montmorylonitu róż bengalski jako bardzo wydajnym fotosensybilizator tlenu singletowego ($^1\text{O}_2$). Tak otrzymany fotokatalizator został zastosowany do usuwania MC-LR z roztworów wodnych. Proces okazał się wydajny. Autor rozprawy rozpoznał w nim dwa etapy. Pierwszy etap to adsorpcja MC-LR z roztworu przez fotokatalizator. Drugi to fotoutlenianie MC-LR zarówno tej zaadsorbowanej przez fotokatalizator jak i znajdującej się w roztworze pod wpływem naświetlania światłem widzialnym (575 nm). Istotne jest to, że otrzymany materiał fotosensybilizatorowy może być dość łatwo usunięty ze środowiska reakcji dzięki jego sedymentacji. W wyniku analizy produktów fotodegradacji wykazano, że reakcje degradacji dotyczą sprzężonych wiązań podwójnych w obrębie ugrupowania ADDA co istotnie wpływa na ograniczenie toksyczności MC-LR. Lektura tej części pracy wskazuje, że otrzymano bardzo atrakcyjny materiał pod kątem jego potencjalnego zastosowania (co niezwykle cieszy recenzenta reprezentującego uczelnię techniczną).

W ostatnim rozdziale przedstawiono w zwięzłej formie podsumowanie i wnioski końcowe odnoszące się do całości dzieła wskazując na najważniejsze – zdaniem Autora – efekty prowadzonych badań. Efekty te potwierdzają realizację planów badawczych postawionych w pracy (które zapewne zawarte byłyby w celu lub celach pracy).

Kończąc część związaną z opisem dysertacji, należy z uznaniem odnieść się także do strony edytorskiej i graficznej pracy oraz wysokiego poziomu językowego tekstu. Pod tymi względami pracę należy uznać za bardzo dobrą, chociaż momentami odnosi się wrażenie zbytnej zwięzłości tekstu, co oznacza, że mógłby on być przedstawiony w nieco bardziej opisowej formie (ale tylko nieco). Na pewno można stwierdzić, że mamy do czynienia z osobą o bardzo dobrych predyspozycjach do pisania dzieł naukowych, a dalszy rozwój pozwoli na osiągnięcie poziomu najwyższego.

Uwagi i komentarze do pracy:

- 1) W tekście można odnaleźć wiele „literówek”, co w czasach gdy edytorzy tekstu w dużej mierze czuwają nad poprawnością pisowni, wskazuje (zapewne) na spory pośpiech towarzyszący powstawaniu dzieła,
- 2) jako, że recenzent na co dzień zajmuje się chemią krzemianów, lekki niedosyt pozostawia brak bardziej rozbudowanego opisu faz krzemianowych wykorzystanych do otrzymania fotokatalizatorów. Chodzi głównie o perlit ekspandowany czy tajemniczy glinokrzemian C30B, do którego wprowadzono fotokatalizator do usuwania MC-LR (nawet jeżeli był to materiał komercyjny na bazie montmorillonitu, warto byłoby ustalić jego detale strukturalne i skonfrontować je np. z wynikami eksperymentów interkalacji)
- 3) również stwierdzenie: „Podobne wyniki zostały wcześniej opisane dla interkalacji RB w saponicie, który także jest glina warstwowa” (str. 97) jest - z tych samych przyczyn jak w poprzedniej uwadze - co najmniej mało precyzyjne,
- 4) jak Autor tłumaczy powstawanie głównie anatazu przy otrzymywaniu TiO_2 w formie koloidalnej podczas gdy w przypadku TiO_2 zdeponowanego na ziarnach perlitu stwierdzono również inne odmiany polimorficzne TiO_2 oraz która z tych

sytuacji jest korzystniejsza w prezentowanych zastosowaniach fotokatalitycznych,

- 5) czy podjęto próbę precyzyjnego określenia w III części badań własnych czy i jakim stopniu adsorpcja RB miała miejsce w przestrzeniach międzypakietowych czy tylko na powierzchniach zewnętrznych i bocznych ziaren modyfikowanego montmorillonitu.

W odniesieniu do pracy trudno jednak sformułować zasadnicze zastrzeżenia merytoryczne (wszystkie przedstawione uwagi dotyczą spraw mniejszej wagi). Lektura pracy upewnia w przekonaniu, że mamy do czynienia z osobą która obok posiadanej pasji badawczej potrafi z powodzeniem prezentować swoje osiągnięcia.

Wniosek końcowy

Przesłaną do recenzji pracę oceniam bardzo wysoko. Zakres badań, ich realizacja, interpretacja wyników i wnioskowanie wskazują na doskonałe przygotowanie Pana Macieja Długosza do prowadzenia działalności naukowej.

Podsumowując, uważam, że praca w pełni spełnia wymogi odpowiednich przepisów prawnych i zwyczajowych stawianych pracom doktorskim i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pana Mgr Macieja Długosza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, mając na uwadze ponadprzeciętny zakres przeprowadzonych badań, bardzo wysoki poziom naukowy dysertacji i dorobku Autora wnioskuję o wyróżnienie recenzowanej rozprawy. Moim zdaniem Doktorant w pełni na nie zasługuje.

Kraków, 14 września 2015r.

