

Lublin, dn. 31.07.2017

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr Anny ROKICIŃSKIEJ** wykonanej
pod kierunkiem **prof. dr hab. Piotra Kuśtrowskiego**
(Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie)

Przedstawiona do recenzji rozprawa pod tytułem "**Wspomagane hydrożelami podpórkowanie montmorylonitu nanocząstkami Co_3O_4 do katalitycznego dopalania toluenu**" liczy 205 stron, zawiera 95 rysunków, 21 tabel i została przygotowana z uwzględnieniem 363 pozycji literaturowych (według wykazu literatury umieszczonego pod koniec rozprawy, str. 179-198).

Tematyka obecności lotnych związków organicznych (LZO) w powietrzu znajduje się w kręgu zainteresowania różnych gremiów już od kilku dziesięcioleci i obejmuje wiele zagadnień. Jednym z nich, dotychczas nie rozwiązanych, jest sama definicja LZO. Pojęcie to nie jest jednolite i obecnie spotkać można kilka określeń, sformułowanych na podstawie różnych kryteriów:

- ◆ zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/42/WE oraz regulującym ją w Polsce rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 16 stycznia 2007 r. (Dz.U. 2007, nr 11, poz. 72), LZO oznacza jakikolwiek związek organiczny o początkowej temperaturze wrzenia mniejszej lub równej $250\text{ }^\circ\text{C}$, mierzonej w warunkach ciśnienia normalnego 101,3 kPa;
- ◆ w Dyrektywie 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r., której postanowienia są obecnie transponowane do ustawodawstwa polskiego, LZO oznacza każdy związek organiczny oraz frakcję krezotu (składnik smoły drzewnej), które w temperaturze 293,15 K mają ciśnienie pary 0,01 kPa lub więcej lub mają odpowiadającą tej wartości lotność w szczególnych warunkach użytkowania;
- ◆ Światowa Organizacja Zdrowia (WHO – *World Health Organization*), definiuje LZO jako związki, których punkt wrzenia wypada w zakresie temperatur od poziomu $50 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ do $240 - 260\text{ }^\circ\text{C}$;
- ◆ w Dyrektywie 2001/81/WE w sprawie krajowych poziomów emisji dla niektórych rodzajów zanieczyszczenia powietrza, za LZO traktuje się wszystkie związki organiczne powstałe w wyniku działalności człowieka, poza metanem, wykazujące zdolność wytwarzania fotochemicznych utleniaczy w reakcji z tlenkami azotu w obecności światła słonecznego (definicja oparta na protokole do Konwencji Genewskiej z 1979 r. w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości z 1991 r.);
- ◆ według amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA – *Environmental Protection Agency*) LZO to dowolny związek węgla, za wyjątkiem CO , CO_2 , H_2CO_3 , węglików lub węglanów metali oraz węglanu amonu, który bierze udział w reakcjach fotochemicznych w atmosferze.

Trudności ze zdefiniowaniem lotnych związków organicznych wynikają przede wszystkim z ogromnej różnorodności budowy tych substancji i tym samym ich właściwości. Niezależnie od problemów definicyjnych problem antropogenicznej emisji LZO istnieje i należy tą emisję ograniczyć wszelkimi możliwymi sposobami. Kierunki zmian wyznaczają między innymi kolejne akty prawne, jak chociażby ten z ubiegłego roku, a jest to Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 8 sierpnia 2016 r. (Dz.U. 2016 poz. 1353) w sprawie ograniczenia emisji LZO zawartych w niektórych farbach i lakierach przeznaczonych do malowania budynków i ich elementów wykończeniowych, wyposażeniowych oraz związanych z budynkami i tymi elementami konstrukcji oraz w mieszaninach do odnawiania pojazdów

Powszechnie mówi się o emisji LZO do atmosfery, ale coraz częściej zwraca się także uwagę na LZO zawarte w odpadach powstających w niektórych rodzajach instalacji mogących stanowić istotny strumień pomniejszający emisję do powietrza. Przykładem procesów, w których odpady stanowią istotny strumień LZO mogą być między innymi:

- ◆ produkcja farmaceutyków,
- ◆ produkcja farb, lakierów i spoiw,
- ◆ niektóre techniki druku z wykorzystaniem farb rozpuszczalnikowych.

Wśród rodzajów odpadów wartych oceny zawartości LZO należy uwzględnić: wykorzystane „brudne” rozpuszczalniki, szlasy i pozostałości farb rozpuszczalnikowych, materiały filtracyjne i czysciwa o wysokiej zawartości preparatów rozpuszczalnikowych, wykorzystany węgiel aktywny, nieudane partie wyrobów, czy też odpady poekstrakcyjne.

Tematyka rozprawy doktorskiej Pani mgr Anny Rokicińskiej wpisuje się w problematykę poszukiwania rozwiązań aktywnych i tanich układów katalitycznych do utylizacji LZO (z przesłankami do zastosowań praktycznych), jak i tych związanych z szeroko pojętą ochroną środowiska naturalnego, a tym samym zrównoważonym rozwojem.

W części literaturowej rozprawy Doktorantka omówiła trzy podstawowe zagadnienia związane z: glinokrzemianami warstwowymi, kompozytami opartymi na polimerach hydrożelowych oraz LZO. Przedstawione opisy są w ścisłej korelacji z bogato cytowaną literaturą, dotyczącą poruszanej problematyki, a wspomniane powyżej zagadnienia stanowią integralną część badawczą doktoratu. Umiejętne wykorzystanie przez Autorkę rozprawy 326 pozycji literaturowych sprawia, że zaprezentowane treści są cennym i aktualnym materiałem przeglądowym dotyczącym poruszanych treści, który po niewielkiej korekcie i uzupełnieniach może być przedmiotem artykułu przeglądowego.

Za szczególnie cenne uznają opracowanie zagadnienia dotyczącego LZO, w którym autorka bardzo metodycznie przedstawiła treści związane ze: źródłami emisji różnych grup lotnych związków organicznych, metodami eliminacji LZO, przebiegiem katalitycznego utlenienia LZO, katalizatorami stosowanymi w utlenieniu LZO, katalizatorami utlenienia LZO opartymi na glinokrzemianach warstwowymi, i na końcu w formie bardzo rozbudowanej tabeli wybranymi przykładami układów katalitycznych stosowanych w utlenieniu toluenu. Pomimo, że jak zaznaczyłem wcześniej przedstawione opisy omawianych zagadnień są w ścisłej korelacji z częścią badawczą doktoratu, to zabrakło mi w tej części krótkiego posumowania, które stanowiłoby „płynne” przejście do części doświadczalnej. Co prawda jest to uwaga natury subiektywnej, ponieważ doktorantka w celu pracy (str. 58) wyraźnie nawiązuje do treści przedstawionych w części literaturowej.

Część eksperymentalną pracy (str. 58-178) rozpoczyna przedstawienie jej celu, dane dotyczące eksperymentów: synteza materiałów, charakterystyka fizykochemiczna oraz badania katalityczne. W kilku przypadkach Doktorantka wyraźnie zaznaczyła miejsce wykonania pomiarów. Podane informacje wyraźnie podkreślają, że we współczesnych badaniach na sukces jednostkowy składa się praca zespołowa. Jedynym mankamentem tej części pracy jest brak wykazu stosowanych odczynników (źródło ich pochodzenia oraz stopień czystości).

Najobszerniejszą częścią pracy (str. 71-178) jest przedstawienie i omówienie wyników przeprowadzonych badań. Bogaty materiał doświadczalny został przedstawiony i omówiony w sposób systematyczny, z uwzględnieniem przesłanek i informacji literaturowych. Poszczególne sekcje prezentowanego materiału kończą się krótkim podsumowaniem. Szkoda tylko, że Doktorantka nie zawarła dodatkowo wniosków cząstkowych wynikających z poszczególnych etapów przeprowadzonych badań. Ułatwiło by to w znacznym stopniu przedstawienie wniosków końcowych. Ostatni rozdział rozprawy, zatytułowany wnioski końcowe, jest raczej formą podsumowania, w której zostały zawarte wnioski. Oczekuję, że w trakcie publicznej obrony doktorantka przedstawi w punktach najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Mając na uwadze ilość materiału doświadczalnego to wydaje się, że liczba zaproponowanych wniosków (tych wyszczególnionych i opisowych) jest znacznie zawyżona. Jest to związane z poprzednią uwagą zamieszczoną powyżej, że brak wniosków cząstkowych spowodował dużą trudność w wyeksponowaniu wniosków najważniejszych, podsumowujących pracę. Tym niemniej niezależnie od zamieszczonych uwag należy podkreślić, że jest **pełna korelacja pomiędzy przedstawionymi celami pracy, a konkluzjami końcowymi**.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska nie jest wolna od pewnych uproszczeń, pomyłek oraz błędów, które czasami utrudniają ocenę przedstawionych treści i toku rozumowania autorki (poniżej podano wybrane przykłady).

- ◆ str. 6, 7-my wiersz od dołu (str. 59, 60, itd.): jest azotanu kobaltu(II); jest to pewna niekonsekwencja, powinno być: azotanu(V) kobaltu(II);
- ◆ str. 7; słowo templat jest powszechnie stosowane w polskiej literaturze naukowej; czy nie lepiej byłoby zastąpić je innym, np.: matryca, wzornik, szablon?
- ◆ str. 7, 62; skrót Me bardzo często wykorzystuje się do oznaczenia metalu; należy jednak pamiętać, że jest to skrót przypisany grupie metylowej;
- ◆ czy wszystkie rysunki przedstawione w części literaturowej są rysunkami autorskimi (brak cytatów literaturowych)?
- ◆ str. 30; jest sensory chemiczne, chyba lepiej czujniki chemiczne.
- ◆ wszystkie reakcje chemiczne i wzory zamieszczone w pracy nie są opatrzone kolejnym numerem (np. str. 36, 37, itd.);
- ◆ każdy akronim, który pojawia się w tekście po raz pierwszy powinien zostać wyjaśniony (dotyczy to również akronimów angielskich); szkoda, że autorka nie podała wykazu wszystkich stosowanych skrótów (wraz z rozwinięciem) na początku pracy; np.: str. 64 TG, DTA, DTG – brak opisu angielskiego, str. 66 DTGS, XPS – podobnie (XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy*); str. 67 TEM, FEG, CCD, SIS, STEM itd.;
- ◆ str. 80, 9-ty wiersz od góry: jest FTIR, a w opisie rysunku 20 FT-IR; powinno być FT-IR; na stronie 80 i 90 autorka błędnie podała akronim spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fourier'a, chociaż należy zaznaczyć że taki skrót również powszechnie występuje w literaturze naukowej. Zgodnie z poniżej przedstawionym słownikiem pojęć stosowanych w spektroskopii oscylacyjnej powinno się używać akronimu FT-IR.

J.E. Bertie, *Glossary of terms used in vibrational spectroscopy*, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (J.M. Chalmers and P.R. Griffiths, Eds.), Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2002, pp 3743-3791.

Quantity	Abbreviation	Meaning
Frustrated total internal reflection	FTIR	A name sometimes used for attenuated total reflection
<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>	FT-IR	Infrared spectroscopy practiced by the use of a Fourier transform spectrometer. Often abbreviated to FTIR but FT-IR is preferred to avoid confusion with frustrated total internal reflection
Attenuated total reflection	ATR	<i>Internal reflection from the interface ATR spectroscopy has also been called internal reflection spectroscopy, IRS, and frustrated total internal reflection, FTIR, spectroscopy</i>

Stwierdzam, że zawarte w recenzji uwagi krytyczne mają charakter polemiczny i **nie podważają mojej bardzo pozytywnej oceny o rozprawie Pani mgr Anny Rokicińskiej.**

Szerokie spektrum stosowanych technik badawczych wymuszało na Doktorantce poruszanie się w różnych dziedzinach i dyscyplinach wiedzy oraz techniki. Uzupelnieniem przeprowadzonych analiz fizykochemicznych były testy aktywnościowe spreparowanych układów. Interpretacja wyników badań nie budzi większych zastrzeżeń.

Autorka rozprawy korzystała głównie z pozycji literaturowych opublikowanych w ciągu ostatnich 16 lat (niemal 90% cytowanych pozycji; 2000 - 2009 147 pozycji co stanowi około 40,50% całej cytowanej literatury; 2010 - 2017 176 pozycji co stanowi około 48,48% całej cytowanej literatury, w tym 4 pozycje z 2017 r.).

Na podkreślenie zasługuje fakt, że wśród cytowanej literatury znalazły się 2 prace z udziałem autorki niniejszej rozprawy (numeracja zgodna z wykazem literatury w recenzowanej rozprawie):

[327] P. Natkański, P. Kuśtrowski, A. Białas, A. Wach, A. Rokicińska, M. Kozak, L. Lityńska-Dobrzyńska, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **221** (2016) 212-219. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.09.047

[328] P. Natkański, A. Rokicińska, A. Wach, M. Drozdek, B. Dudek, L. Lityńska-Dobrzyńska, P. Kuśtrowski, *RSC Adv.*, **6** (2016) 100373-100382. DOI: 10.1039/c6ra16278a

Pani mgr A. Rokicińska w swoim dorobku naukowym ma 7 publikacji, w których jest współautorką, a także współautorstwo rozdziału w monografii. Uzupelnieniem osiągnięć publikacyjnych Doktorantki jest współautorstwo 32 wystąpień na konferencjach krajowych i międzynarodowych (komunikaty i prezentacje plakatowe). Brała udział w realizacji 5 projektów badawczych, w tym dwukrotnie jako kierownik, a trzy razy jako wykonawca.

W roku akademickim 2016/2017 otrzymała stypendium naukowe dla najlepszych doktorantów (WCh UJ), a także stypendium im. Mariana Smoluchowskiego, Krakowskiego Konsorcjum Naukowego im. Mariana Smoluchowskiego "Materia-Energia-Przyszłość".

Otrzymała także wyróżnienie za najlepszy komunikat ustny w sekcji *Materials* zaprezentowany na konferencji 7th Asia-Pacific Congress on Catalysis, 17-21 stycznia 2017, Mumbai, Indie.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr Anny Rokicińskiej należy podkreślić wartość i znaczenie uzyskanych wyników eksperymentalnych, z możliwością ich dalszego dostosowania do rozwiązań praktycznych (zwłaszcza układu modyfikowanego Mn, który pełni rolę promotora elektronowego). Pomimo zwrócenia uwagi na pewne drobne mankamenty, na podkreślenie zasługuje opracowanie edytorskie rozprawy, za co należą się szczególne słowa uznania.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Anny Rokicińskiej zgodnie z rozporządzeniem MNiSW z dnia 3 października 2014 (*Dz. U. poz.1383*) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (*Dz. U. z 2003 r., nr 65 pozycja 595 z późniejszymi zmianami*) w pełni **odpowiada wymogom** określonym przez wyżej wymienione ustawy. Wnioskuje zatem do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie o **dopuszczenie** mgr Anny Rokicińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę walory osiągnięć naukowych przedstawionych w recenzowanej rozprawie doktorskiej, uważam, że praca i jej Autorka powinny stopień doktora uzyskać **z wyróżnieniem** (z uwzględnieniem zasad wyróżnień prac doktorskich bronionych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie).

