



AGHwimic

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 pracy doktorskiej Mgr Joanny Waś-Mrozek pt.
“Zastosowanie hybrydowych fotokatalizatorów pływających do rozkładu
farmaceutyków i toksyny sinicowej jako mikrozanieczyszczeń
wody”

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Krzysztofa Szczubiałka
na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

Przedstawiona do recenzji rozprawa Pani Joanny Waś-Mrozek dotyczy badań nad materiałami fotokatalitycznymi wykorzystywanymi do degradacji mikrozanieczyszczeń wody. Główny nurt badań skierowany był na opracowaniu metod syntezy aktywnych fotokatalizatorów heterogenicznych na bazie TiO_2 nanoszonym na różnych nośnikach (pływający materiał polimerowy i ekspandowany perlit), badania struktur i właściwości otrzymanych materiałów i wykorzystanie ich w procesach degradacji modelowych mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym.

Fotokatalizatory zostały wykorzystane do degradacji takich zanieczyszczeń jak fenol, zanieczyszczeń pochodzenia farmaceutycznego: cefalotyny, amoksyliny, sulfametoksazolu i ibuprofenu czy hepatoksyny produkowanej przez sinice.

Substancje te są niezwykle trudne do dezaktywacji z wykorzystaniem innych metod stosowanych do oczyszczania ścieków i bardzo często podlegają bioakumulacji. Tematykę rozprawy należy zatem ocenić jako bardzo aktualną. Dodatkowo należy dodać, że wpisuje się ona w uprawianą od wielu lat i ciągle rozwijaną aktywność naukową Zespołu Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Praca stanowi kontynuację wątków badawczych już realizowanych w Zespole wraz z istotnym ich rozszerzeniem o nowe pomysły naukowe.

Układ pracy

Rozprawa zredagowana jest w układzie tradycyjnym tzn. można wydzielić część wstępną (pierwsze 6 rozdziałów t.j.: streszczenia, spis treści, rysunków i tabel oraz większość użytych skrótów), część literaturową, część eksperymentalną związaną z badaniami własnymi, którą rozdzielono na 3 autonomiczne rozdziały: *1. Pływające fotokatalizatory oparte na TiO_2 i mikrosferach Expancel do fotodegradacji modelowych mikrozanieczyszczeń pochodzenia farmaceutycznego*, *2. Fotokatalizowana przez EP- TiO_2 degradacja cylindrospermopsyny* oraz *3. Wnioski*. Całość kończy bibliografia (również 200 pozycji).

Opis rozprawy

Część literaturowa pracy to zwięzły opis zawarty w trzech częściach poświęconych kolejno: zanieczyszczeniom wody, fotokatalizie w oczyszczaniu ścieków i pływającym fotokatalizatorom. Mimo, iż ta część pracy nie jest zbyt rozbudowana (30 stron), to Doktorantce udało się w syntetyczny i bardzo elegancki sposób przedstawić dostępne w literaturze, ważniejsze zagadnienia związane z tematyką pracy. Bazując na 182 pozycjach literaturowych pokazała spore rozeznanie w piśmiennictwie, a opisane zagadnienia zostały przedstawione w sposób jasny i kompetentny, co świadczy o dobrym zrozumieniu opisywanych problemów. Szczególnie dobrze czyta się rozdziały poświęcone wybranym zanieczyszczeniom pochodzenia farmaceutycznego i różnym sposobom ich fotokatalitycznej dezaktywacji oraz rozdziały o heterogenicznej

fotokatalizie z wykorzystaniem TiO_2 w tym z zastosowaniem katalizatorów pływających. Ważne jest również to, że Autorka sięgnęła do najnowszej literatury (20 pozycji z ostatnich 3 lat w tym kilka z 2018 roku). W tym kontekście może nieco dziwić, że pozostała część pracy związana z badaniami własnymi, została oparta na zaledwie kilkunastu pozycjach literaturowych. To wg recenzenta zbyt duża dysproporcja, tym bardziej, że część eksperymentalna jest (i słusznie) zdecydowanie bardziej rozbudowana w stosunku do literaturowej. Ponadto, w spisie literatury, (str. 150) poz. 189 nie zawiera odnośnika.

W dziele brakuje rozdziału z wyraźnie sformułowanymi tezami i celem pracy, z których wynikałyby motywacja dla podjętych badań. Owszem te wszystkie, oczekiwane informacje można znaleźć w przedstawionych na początku streszczeniach, ale wydzielenie ich do osobnej rozdziału np. przed częścią eksperymentalną byłoby korzystne, jak się wydaje, dla układu pracy.

Część eksperymentalna.

Ta część pracy, jak już wspomniano, podzielono na trzy obszerne rozdziały. W pierwszych podrozdziałach rozdziału 1 zostały opisane w zwięzły, ale kompetentny sposób takie zagadnienia jak szczegóły eksperymentalne (tj. użyte materiały i odczynniki), opis metod charakteryzowania struktury i właściwości otrzymanych materiałów (wykorzystano mikroskopię SEM oraz spektroskopię UV-VIS i IR), badania właściwości fotokatalitycznych materiałów (tutaj opisano jak oznaczano stężenia mikrozanieczyszczeń, jak badano fotoaktywność i stabilność katalizatorów, jaki wpływ ma na nie stopień ekspansji mikrosfer i tlen, jak przeprowadzono proces fotodegradacji barwników i zanieczyszczeń pochodzenia farmaceutycznego, jak identyfikowano produkty fotodegradacji i jaki zastosowano model do opisu kinetyki oraz mechanizmu reakcji.

Najważniejszy i zarazem najbardziej rozbudowany fragment rozdziału 1 tej części pracy poświęcony jest omówieniu i dyskusji wyników badań nad pływającymi fotokatalizatorami opartymi na TiO_2 osadzonym na mikrosferach polimerowych. TiO_2 otrzymano na drodze bezpośredniej hydrolizy siarczanu tytanu w obecności

ekspandowanych mikrosfer nie stosując kalcynacji otrzymanego produktu. Doktorantka oceniła fotoaktywność otrzymanych materiałów, co pozwoliło wybrać do bardziej szczegółowych badań dwa materiały o największej aktywności. Dla nich określono następnie strukturę (badnia SEM i spektroskopia IR) i wybrane właściwości (m.in. wyznaczono szerokość przerwy wzbronionej, właściwości fotokatalityczne w odniesieniu do fotodegradacji fenolu). Określono też „właściwości pływające” materiałów. Co ciekawe, okazało się, że mikrosfery z naniesionym TiO_2 jako fotokatalizatorem mają lepsze te właściwości w stosunku do tych niepokrytych. Zdolność do unoszenia się w wodzie ulega także zmianie ze wzrostem stopnia ekspansji mikrosfer. Przeprowadzone testy wykazały też, że proces degradacji fenolu zachodzi tylko w atmosferze tlenowej oraz że otrzymane materiały mogą być wykorzystywane wielokrotnie. W dalszej kolejności wykazano przydatność katalizatorów do fotodegradacji barwników (błękitu metylowego i oranżu metylowego) oraz zanieczyszczeń pochodzenia farmaceutycznego w dwóch seriach najpierw cefalotyny (CEF) i amoksycyliny (AMX), a następnie sulfametoksazolu (SMX) i ibuprofenu (IBU). Należy z podziwem odnieść się do zaproponowanego w oparciu o szeroko zakrojone i bardzo przemyślane badania przyzwyjnego schematu dokładnie opisującego mechanizmy zachodzące na poszczególnych etapach procesu fotodegradacji. Wykorzystane metody badawcze to m.in. chromatografia cieczowa (UPLC) połączona ze spektrometrią mas, SEM/EDS, spektrometria IR i UV-VIS.

Proponowany opis przebiegu procesu dotyczy także degradacji produktów przejściowych. Pokuszono się również o wyjaśnienie sposobu degradacji poszczególnych zanieczyszczeń w różnych warunkach (np. zmienne pH). Ta część pracy pokazuje bardzo dobre opanowanie warsztatu naukowego przez Doktorantkę oraz właściwy sposób wyznaczania Jej zadań badawczych. Udowadnia również jak prawidłowo prowadzony sposób interpretacji uzyskanych wyników może dostarczyć maksimum użytecznych informacji.

Z uwag krytycznych do tej części pracy wymienić należy niezbyt przekonywujący sposób identyfikacji anatazu jako formy TiO_2 naniesionego na mikrosfery. Uczyniono to głównie na podstawie widm IR zarejestrowanych techniką ATR (pasma w zakresie ok.

480-880 cm^{-1} z maksimum przy ok. 610 cm^{-1}). Akurat pasma te są dość słabo wykształcone i trudno uznać je za analityczne dla oczekiwanej fazy, zwłaszcza jeżeli uświadomimy sobie możliwość zmiany postaci widm z zakresie niższych wartości liczb falowych przy stosowaniu techniki ATR. Do dyskusji pozostaje, jak w inny sposób można byłoby zidentyfikować formę naniesionego TiO_2 (prawdopodobna jest również forma amorficzna). Niemniej nie zmienia to faktu, że naniesiony fotokatalizator istotnie znajdował się na polimerowych nośnikach pływających, gdyż bezsprzecznie wykazały to przeprowadzone badania (np. jego aktywności fotokatalitycznej), a to, że jego forma jest (w ocenie recenzenta) owiana lekką dozą tajemniczości to powód do kontynuacji badań.

Z drobniejszych uchybień, na str. 56 podano zakres rejestracji widm IR od 400 do 4000nm. Co chyba nie jest informacją prawdziwą.

Rozdział drugi części eksperymentalnej pracy poświęcony jest badaniom nad degradacją toksyn sinicowej, cylindrospermopsyny (CYN) z wykorzystaniem fotokatalizatorów uzyskanych z ekspandowanego perlitu, na który naniesiono TiO_2 (EP- TiO_2). Fotokatalizator otrzymano na drodze hydrolizy izopropanolu tytanu.

Układ tej części pracy jest podobny, choć mniej rozbudowany, do układu w poprzednim rozdziale czyli po wstępnym opisie eksperymentów i otrzymanych materiałów przedstawiono opis adsorpcji i fotodegradacji CYN oraz zidentyfikowano produkty tej fotodegradacji z zaproponowaniem kinetyki procesu. Wykazano, że otrzymany fotokatalizator może być skutecznie wykorzystany do fotodegradacji cylindrospermopsyny w środowisku wodnym przy zmiennym pH, a jego działanie prowadzi do ostatecznej mineralizacji toksyny.

Uwagą, dotyczącą z resztą obu rozdziałów części eksperymentalnej, jest chyba zbyt odważne określenie części prac jako „badania struktury” otrzymanych materiałów fotokatalitycznych. Wykorzystano w tym celu przede wszystkim obserwacje z wykorzystaniem SEM (a to bardziej badania mikrostruktury, a nie struktury) oraz pośrednie wnioskowanie na podstawie wyników uzyskanych innymi metodami przy czym nie było wśród nich typowych dla opisu struktury w skali atomowej. Myślę że

bezpieczniej byłoby użyć innego określenia na zaproponowany zestaw przeprowadzonych badań.

Osiągnięcia pracy

Niewątpliwie głównym osiągnięciem pracy jest opracowanie metodyki otrzymania i efektywnego wykorzystania pływających materiałów fotokatalitycznych mogących mieć wykorzystanie w procesach degradacji mikrozanieczyszczeń wody w tym głównie pochodzenia farmaceutycznego. Otrzymano dwa rodzaje fotokatalizatorów, w których TiO_2 nanoszono na polimerowe mikrosfery oraz perlit ekspandowany. Przedstawiono szeroką charakterystykę otrzymanych materiałów i w sposób nie budzący wątpliwości wykazano ich skuteczność w procesach fotokatalitycznej degradacji szeregu zanieczyszczeń wody, opisując precyzyjnie mechanizmy i produkty tego procesu.

Przedstawione w rozprawie rezultaty pokazują również wysoki stopień zaawansowania w interpretacji wyników badań.

Ocena końcowa

Praca doktorska Pani Joanny Waś-Mrozek stanowi znaczący wkład w dziedzinie chemii w zakresie opracowania metod otrzymywania i wykorzystania fotokatalizatorów pływających mogących mieć zastosowanie w degradacji zanieczyszczeń wody. Posiada ona szereg walorów poznawczych związanych z interpretacją wyników i chemicznym opisem zachodzących procesów degradacji. Praca jest zredagowana starannie i napisana dobrym językiem, bez rażących błędów i zwrotów żargonowych. Pragnę zaznaczyć, że wymienione w recenzji uwagi krytyczne – na tle wielu pozytywnych i wartościowych aspektów całej rozprawy - nie mają w moim ocenie znaczenia podstawowego. Nie bez znaczenia w ocenie pracy jest również dorobek naukowy Doktorantki tj. współautorstwo 4 publikacji oraz, co ważne z punktu widzenia recenzenta reprezentującego uczelnię techniczną, współautorstwo zgłoszenia patentowego oraz udział w realizacji projektów badawczych. To osiągnięcia godne pochwały jak na ten etap rozwoju naukowego.

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

Wniosek końcowy

Przesłaną do recenzji pracę oceniam pozytywnie. Zakres badań, ich realizacja, interpretacja wyników i wnioskowanie wskazują na dobre przygotowanie Pani Mgr Joanny Waś-Mrozek 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 Pani Mgr Joanny Waś-Mrozek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 12 czerwca 2018r.

