



# Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Dr hab. inż. Juan Carlos Colmenares Quintero  
Profesor Nadzwyczajny IChF-PAN  
Kierownik zespołu  
"Kataliza dla zrównoważonego przetwarzania  
energii i ochrony środowiska, CatSEE"

Kasprzaka 44/52, PL-01 224 Warszawa  
Tel.: +48 22 343 3215  
Fax: +48 22 343 3448  
e-mail: [jcarloscolmenares@ichf.edu.pl](mailto:jcarloscolmenares@ichf.edu.pl)  
<http://foto-kataliza.org>

19 czerwca 2018

## Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Joanny Waś-Mrozek pt.: „Zastosowanie hybrydowych fotokatalizatorów pływających do rozkładu farmaceutyków i toksyny sinicowej jako mikrozanieczyszczeń wody”

Wśród rozwijanych współcześnie zaawansowanych procesów utleniania (*Advanced Oxidation Processes*; AOP) jedną z dominujących pozycji zajmuje fotokataliza heterogeniczna. Bazuje ona na fotokatalitycznym generowaniu reaktywnych rodników, a wśród nich jednego z najsilniejszych utleniaczy, jakim jest rodnik wodorotlenowy. Utlenianie zanieczyszczeń organicznych fotogenerowanymi rodnikami może prowadzić do ich całkowitej mineralizacji (całkowitego utlenienia).

Ditlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) jest półprzewodnikiem szerokopasmowym, który znalazł szerokie zastosowanie w procesach opartych na fotokatalizie heterogenicznej m.in. do degradacji zanieczyszczeń w fazie gazowej oraz wodnej, do produkcji wodoru w procesie foto-rozkładu wody, w materiałach samoczyszczących, do fotokatalitycznej produkcji związków organicznych, a również w procesie fotoredukcji  $\text{CO}_2$  do węglowodorów. Jednym z istotnych parametrów definiujących fotoaktywność  $\text{TiO}_2$  jest jego powierzchnia właściwa, a ta może zostać zwiększona poprzez osadzenie ditlenku tytanu na powierzchni odpowiednich nośników.

Opiniowana praca poświęcona jest zagadnieniu określenia przydatności fotokatalizy heterogenicznej w walce z toksycznymi mikrozanieczyszczeniami organicznymi w wodzie poprzez syntezę i testowanie nowatorskich pływających aktywnych fotokatalizatorów heterogenicznych, ich charakterystyka i zbadanie kinetyki degradacji tych zanieczyszczeń z propozycją potencjalnych mechanizmów ich degradacji.

Rozprawa doktorska obejmuje takie zagadnienia jak:

1. ochrona środowiska (oczyszczanie wody).
2. zaprojektowanie nowych układów fotokatalitycznych.

Rozprawa doktorska, przygotowana w Zespole Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie została napisana w języku polskim, liczy 154 strony, 80 rysunków, 13 tabel oraz 200 pozycji literaturowych. Rozprawa doktorska ma tradycyjny układ, tj.: wprowadzenie, opracowanie literaturowe, cel pracy, część eksperymentalna, wyniki i wnioski, wykaz referencji. Praca zawiera również streszczenie w języku polskim i angielskim.

Głównym celem dysertacji było opracowanie (przyjaznej dla środowiska) efektywnej metody otrzymywania materiałów kompozytowych na bazie  $\text{TiO}_2$  nanoszonego na pływające mikrosfery polimerowe oraz ekspandowany perlit, a także ocena możliwości zastosowania tych materiałów do detoksykacji wody przy wykorzystaniu promieniowania z zakresu UV.

Badania eksperymentalne przeprowadzone przez Doktorantkę objęły:

- Preparatykę kompozytowych materiałów metodą „zol-żel” na bazie  $\text{TiO}_2$  naniesionego na komercyjne mikrosfery polimerowe oraz ekspandowany perlit.
- Charakterystykę otrzymanych kompozytowych fotokatalizatorów (m.in. morfologia z wykorzystaniem SEM, a także badanie właściwości optycznych metodą DR UV-Vis oraz powierzchniowych z wykorzystaniem spektroskopii FTIR).
- Ocenę aktywności fotokatalitycznej w modelowej reakcji degradacji w fazie wodnej (w obecności światła UV) dla szeregu wytypowanych modelowych zanieczyszczeń organicznych: fenol, cefalotyna, ibuprofen, sulfametoksazol, amokscylina, oranż metylowy, błękit metylowy i cylindrospermopsyna. Badania potencjalnych mechanizmów fotokatalitycznej degradacji tychże zanieczyszczeń.
- Badania stabilności otrzymanych fotokatalizatorów.

Do najważniejszych osiągnięć pracy stanowiących jednocześnie element nowości naukowej zaliczam:

- Użycie pływającego materiału polimerowego i glinokrzemianowego jako nośników dla  $\text{TiO}_2$  (uzyskane wyniki stały się podstawą zgłoszenia patentowego). Ciekawe zoptymalizowane parametry typu stopnia ekspansji mikrosfer determinującego czas unoszenia się na wodzie otrzymanych fotokatalizatorów.
- Korelację właściwości powierzchniowych nowych kompozytów z ich fotoaktywnością indukowaną promieniowaniem z zakresu UV.
- Wyjaśnienie mechanizmu degradacji wyselekcjonowanych modelowych zanieczyszczeń w obecności preparowanych fotokatalizatorów.

Część doświadczalna w rozprawie doktorskiej została dobrze zaplanowana, prezentacja i omówienie wyników są przeprowadzone w sposób klarowny i spójny. W recenzowanej pracy znalazłem pewne błędy i nieścisłości, spośród których wymienię następujące:

- Układ pracy jest przejrzysty i logiczny, jednak autorka nie ustrzegła się nielicznych literówek lub/i edytorskich błędów, np.:

Strony 8 – 18: Chaotycznie przygotowana numeracja stron w pozycji pseudo-wertykalnej niecentrowanej gdzie przedstawione są tematy/zagadnienia zawarte w „CZEŚĆ LITERATUROWA”, „CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA”, „SPIS RYSUNKÓW” i „SPIS TABEL”.

Wszędzie: do przedstawienia rodników hydroksylowych użyto kropka oznaczająca rodnik która powinna być przy tlenie.

Strona 24: lepsza jakość rysunku nr. 2.

Strona 31: W opisie Rysunku 4 nie chodzi o CEF, chodzi o AMX.

Strona 38: podane przykłady **a.** alkilowanie izobutanu olefinami C3 – C5 wobec HF jako katalizatora, i **b.** synteza amoniaku w obecności żelaza, nie dotyczą odpowiednio przykładów dla fotokatalizy homogenicznej i fotokatalizy heterogenicznej.

Opisy na osi „X” niektórych rysunków nie są kompletne. np.: w Rysunku 38 do „Czas pływania” powinna być dodana jednostka czasu, w Rysunku 39 „t [min]” powinno być dodane „czas naświetlania”.

Strona 128: „Hodowlę napromieniowano  $50 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  (400-700 nm).” Czy to jest jednostka napromieniowania?

Strona 40: Zamiast „Dwutlenek tytanu(IV)” powinno być „Ditlenek tytanu(IV)” (na podstawie nowego nazewnictwa IUPAC). W opublikowanej pracy (w 1972 r.) przez Hondę i Fujishimę bardziej chodzi o fotoelektrokatalityczny rozkład wody aniżeli fotokatalityczny rozkład.

- Dlaczego w „2.2.2 Metody syntezy  $\text{TiO}_2$ ” Doktorantka opisuje syntezę rutylu kiedy w jej rozprawie skupienie jest na fazie anatazowej  $\text{TiO}_2$ .
- Dla fotokatalizatorów na bazie  $\text{TiO}_2$ /mikrosfery wyselekcjonowano do badania procesu fotodegradacji w wodzie następujące cząsteczki: cefalotyna, amoksycylina, sulfametoksazol i ibuprofen jako modelowe mikrozanieczyszczenia pochodzenia farmaceutycznego, natomiast dla fotokatalizatora EP- $\text{TiO}_2$  tylko cylindrospermopsyna w środowisku wodnym. Również do badań aktywności fotokatalitycznych materiałów 920-4Ti i 980-2Ti stosowano różne modelowe cząsteczki. Dlaczego nie stosowano tych samych cząsteczek modelowych?. Wiadomo jest, że każda modelowa cząsteczka zachowuje się inaczej wobec wytypowanego fotokatalizatora w dobrze ustalonych warunkach testowej reakcji.
- Zabrakło sprawdzenia degradacji samego składu polimerowego (w skład polimerowej otoczki wchodzi m.in. chlorek winylidenu, akrylonitryl lub metakrylan metylu) mikrosfer Expancel® w kompozytowym materiale z  $\text{TiO}_2$  podczas fotokatalitycznego kontrolnego testu (analiza wody pod kątem Chemicznego Zapotrzebowania na Tlen lub/i Całkowitej Ilości Organicznych Związków). Również, zabrakło w rozprawie doktorskiej wyznaczenia stopnia mineralizacji zanieczyszczeń organicznych w wodzie.
- Dlaczego Doktorantka stosowała dwa różne prekursory  $\text{TiO}_2$  (Izopropoksylan tytanu (TIP, Sigma-Aldrich, 97%), Siarczan tytanu ( $\text{TiOSO}_4$ , Sigma-Aldrich)) do funkcjonalizacji wytypowanych materiałów nośnikowych (Perlit ekspandowany i Mikrosfery Expancel®). Jaka jest nominalna i rzeczywista wagowa zawartość (w procentach)  $\text{TiO}_2$  w kompozytowych materiałach?. W mojej opinii, procentowa zawartość  $\text{TiO}_2$  nanoszonego na mikrosfery (i w innych przypadkach) powinna być wyznaczona dokładniejszą i stosowną techniką pomiarową niż EDS (w tej rozprawie wykorzystany został mikroskop Hitachi S-4700 z przystawką do pomiarów EDS Noran Vantage) który jest techniką półilościową i nie obejmującą całej objętości próbki.
- Według Doktorantki: „...Rejestracja widm odbiciowych UV-Vis umożliwia wyznaczenie szerokości przerwy wzbronionej dla  $\text{TiO}_2$  osadzonego na nośnikach, a tym samym określenie jego odmiany polimorficznej...”. Badania i określenie struktury krystalicznej odmian polimorficznych ditlenku tytanu jest bardzo trudno dokonać na podstawie widm odbiciowych UV-Vis. Uważam, że w tej pracy powinna być wykorzystana proszkowa rentgenografia strukturalna (XRD).
- Bardzo ważny element do dyskusji i wyjaśnienia dotyczy badań fotoaktywności materiałów. mianowicie: w praktyce naukowej i inżynierskiej jest już bardzo dobrze znane, że w badaniu kinetyki reakcji chemicznych np. w reaktorach okresowych (przypadek tej rozprawy doktorskiej) objętość reakcji jest ustalona jako stała, więc w celu pobrania próbek ciekłych do zbadania postępu reakcji powinno się dbać (jak jest ogólnie praktykowane) żeby początkowa objętość reakcji maksymalnie się obniżyła (z powodu pobrania próbek do analizy) o 10-15% od tej wartości początkowej objętości. co w wielu przypadkach tej rozprawy doktorskiej warunek ten nie został spełniony (w tej rozprawie obniżenie początkowej objętości reakcji waha się od 20% do 60%).

- Jaki był cel przeprowadzenia następującego eksperymentu?: „Przeprowadzono fotokatalizowaną degradację fenolu w roztworach wodnych. 100 ml roztworu fenolu o stężeniu 1 mg/ml poddano naświetlaniu w obecności 100 mg odpowiedniego fotokatalizatora. Naświetlanie trwało 24 h. Przez pierwsze 2 h co 20 min pobierano 1.5 ml roztworu, następnie przez kolejne 6 h co godzinę i ostatnią próbkę po 24 h.”. W tym eksperymencie np. stężenie fenolu, ilość badanego katalizatora i objętość roztworu są inne niż w typowo podanych warunkach testowych reakcji w tym doktoracie.
- Dlaczego dla fotodegradacji związków organicznych pochodzenia farmaceutycznego użyto dwa razy więcej masy (100 mg) katalizatorów 920-4Ti i 980-2Ti niż przy testach z fenolem i barwnikami? Na podstawie jakich kryteriów użyto cefalotyny i amoksycyliny dla 920-4Ti, i zupełnie inne modelowe cząsteczki (sulfametoksazol i ibuprofen) dla 980-2Ti?
- Czy Doktorantka się zastanowiła jaki może mieć wpływ (obecność np.: KCl, NaOH, przykładowe składniki użytych buforów) na przebieg wybranych testowych reakcji fotokatalizacyjnych?
- Przy badaniu kinetyki i mechanizmu („prawdopodobnego mechanizmu”) reakcji, przy poprawnym założeniu modelu Langmuira-Hinshelwooda, jest wskazany używać różne początkowe stężenia substratu do badań kinetycznych. W zaprezentowanej rozprawie doktorskiej zabrakło tego elementu. Zabrakło również informacji z jakiego czasu naświetlania są pobrane próbki do identyfikacji produktów pośrednich degradacji odpowiednich wytypowanych zanieczyszczeń. Ponadto, jest ryzykowny twierdzić że rodniki hydroksylowe są przede wszystkim odpowiedzialne za degradację wytypowanych związków organicznych w wodzie, bowiem należałoby stosować (tego nie zaobserwowałem w tej rozprawie) inne zmiatacze dla potencjalnych anionów rodnikowych ponadtlenkowych (przecież mają prawo się pojawić bo w układzie reakcyjnym użyto tlen cząsteczkowy), jak i również dla dziur („holes”). Obydwa wymienione indywidualia chemiczne mają znaczącą moc utleniającą.
- Na stronie 65 została przedstawiona dyskusja która nie odzwierciedla tego co prezentuje Rysunek 17.
- Na stronie 66 Doktoranta napisała: „...Otrzymane materiały po osadzeniu  $TiO_2$  na całkowicie ekspandowanych mikrosferach nie rozpraszały się w wodzie i mimo mieszania czy wytrząsania błyskawicznie wypływały z powrotem na powierzchnię. Może być to efektem tworzenia się otoczki z  $TiO_2$ , która skuteczniej blokuje dostęp wody do wnętrza mikrosfer dzięki czemu nie wchłaniają jej...”. Trudno się zgadzać z tą interpretacją zważywszy na dobrze znane i opisane właściwości hydrofilowe  $TiO_2$ .
- Na stronie 68 Doktoranta napisała: „...Mapowanie powierzchni fotokatalizatorów wyraźnie wskazuje na obecność na niej  $TiO_2$ ...”. Zabrakło w tej rozprawie zastosowania jednoznacznej techniki (np. XRD) do określenia strukturalnych właściwości kompozytowego materiału. To powinno być zrobione bez dyskusji obserwując że Doktorantka chwali się otrzymywaniem krystalicznej formy anatazu bez potrzeby wysokotemperaturowego traktowania (z racji tego że nośnik jest polimerowy materiał) końcowego materiału.
- Na stronie 73 Doktoranta napisała: „...Analiza widm IR potwierdza i uzupełnia wcześniejsze wnioski (Rysunek 29 i 30). Obecność w obu przypadkach szerokich i intensywnych pasm w zakresie ok.  $480-880\text{ cm}^{-1}$  z maksimum przy ok.  $610\text{ cm}^{-1}$  wskazuje na obecność formy anatazu w materiałach 920-4Ti oraz 980-2Ti [185]...”. To jest niejednoznaczny dowód na istnienie krystalicznej formy anatazu bowiem technika IR można tylko użyć do identyfikacji grup funkcyjnych zbadanych materiałów.

- Doskonale wiadomo że fotokataliza heterogeniczna jest zjawiskiem powierzchniowym, należało dodatkowo w tej pracy przeprowadzić np. badania właściwości teksturalne kompozytowych materiałów (specyficzna powierzchnia właściwa, porowatość) i wyznaczenie „punktu zerowego ładunku” (z ang. „point of zero charge, pzc” czyli badania potencjału zeta, tego zabrakło w tej pracy) powierzchni wytypowanych fotokatalizatorów. zwłaszcza wyznaczenie „pzc” jest niezmiernie ważne kiedy mamy cząsteczki różnie naładowane w zależności od pH roztworu.
- Na stronach 76 i 77 Doktoranta napisała: „...Ilość użytego katalizatora w reakcjach fotokatalitycznych ma wpływ na szybkość katalizowanych reakcji. Ze wzrostem masy użytego fotokatalizatora rośnie szybkość procesu. Poniższe wykresy pokazują zależność szybkości fotodegradacji fenolu od masy użytego 920-4Ti oraz 980-2Ti (Rysunek 32). Zgodnie z przewidywaniami w obu przypadkach zaobserwowano wzrost szybkości rozkładu fenolu ze wzrostem ilości użytego katalizatora...”. W Doktorantki twierdzeniu odnoszę wrażenie że Doktorantka nie zoptymalizowała masy fotokatalizatora dla której (lub dla którego zakresu masy) początkowa szybkość reakcji degradacji fenolu nie ulega zmianie (czyli wtedy jesteśmy w obszarze fotokatalitycznym daleko od wpływu dyfuzji reagentów do masy fotokatalizatora).
- Czy Doktorantka ma jakieś tłumaczenie na profil adsorpcji cylindrospermopsyny (CYN) (Rysunek 77)? Według Doktorantki CYN wcale nie adsorbuje się, ale według Rysunku można wnioskować coś innego. Czy wyniki na Rysunku 77 były powtarzane/potwierdzone?.

#### **Końcowa ocena merytoryczna pracy**

Autorka w pracy przedstawia wyniki swych badań w dość rozszerzonej formie. Słabym elementem pracy jest wąska grupa technik charakteryzacji układów heterogenicznych, jak i również przeprowadzone badania kinetyczne.

Pomimo przedstawionych uwag pozytywnie oceniam pracę Pani mgr Joanny Waś-Mrozek. Praca jest ciekawa, porusza ważne zagadnienia istotne dla preparatyki nowych materiałów pływających o właściwościach fotokatalitycznych co może mieć istotny wpływ na zaprojektowanie lepszych układów fotokatalitycznych dla ochrony środowiska. Za najważniejsze wkłady można uznać badania w zakresie możliwości wykorzystania nowych, prostych, nośnikowych materiałów dla nanoszenia różnego rodzaju półprzewodników. Dodatkowym atutem jest to, że w części doświadczalnej pracy przedstawiono klarowne niezbędne procedury syntezy kompozytowych materiałów w sposób umożliwiający zainteresowanemu ewentualne powtórzenie eksperymentów.

Biorąc pod uwagę wartość naukową przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej uważam, że spełnia ona wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Joanny Waś-Mrozek do publicznej obrony.

Z poważaniem,

