



**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
WYDZIAŁ ENERGETYKI I PALIW
KATEDRA TECHNOLOGII PALIW**



**Dr hab. Monika Motak, prof. AGH
KIEROWNIK ZESPOŁU PROCESÓW ADSORPCYJNYCH
I KATALITYCZNYCH W ENERGETYCE I OCHRONIE ŚRODOWISKA**

Kraków, dn. 22.03.2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej
p. mgr inż. Eweliny Weidner
pt.: Nieorganiczne matryce tlenkowe domieszkowane
in situ jako funkcjonalne metody do zastosowań
środowiskowych**

Podstawą formalną sporządzenia niniejszej recenzji jest pismo Pani Prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek, Dziekana Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Recenzja została opracowana zgodnie z wymogami ustawy z dnia 20 lipca 2018 - Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668 art. 186 i 187).

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Eweliny Weidner została zrealizowana na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej. Promotorem pracy jest Pan dr hab. inż. Filip Ciesielczyk, prof. PP. Przewód doktorski prowadzony jest w dyscyplinie nauki chemiczne.

Przedstawiona do oceny praca doktorska została wykonana w ramach projektu Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie „NanoBio Tech” realizowanego wspólnie przez Politechnikę Poznańską, Uniwersytet Medyczny w Poznaniu i Instytut Chemii Bioorganicznej PAN w ramach umowy o dofinansowanie POWR.03.02.00-00-1101/16, współfinansowana przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu

**Dr hab. Monika Motak, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw**

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 21 23, fax +48 12 617 45 47
e-mail: motakm@agh.edu.pl

Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014-2020.

Tematyka dysertacji podejmuje ważne zagadnienie, jakimi jest otrzymanie nowych, tanich, bezpiecznych i przyjaznych środowisku materiałów do zastosowań adsorpcyjnych i katalitycznych, w tym fotokatalitycznych. Problem oczyszczania ścieków z metali ciężkich i/lub toksycznych jest badanych od lat, ale ciągle poszukuje się nowych metod i materiałów do ich neutralizacji. Usuwanie farmaceutyków i ich metabolitów stanowi nowy obszar badań naukowych. Mimo, że pierwsze prace dotyczące usuwania farmaceutyków były prowadzone 20 lat temu, do tej pory nie opracowano składu skutecznych i tanich adsorbentów i/lub fotokatalizatorów do ich degradacji. Zanieczyszczenia te są szczególnie trudne do neutralizacji ze względu na ich niskie stężenia, zmienność składu, a także ekotoksyczność. Klasyczne metody oczyszczania ścieków dla farmaceutyków i ich metabolitów nie są skuteczne. Identyfikacja jakościowa i ilościowa tych związków w ściekach do niedawna nie była badana, ani monitorowana przez oczyszczalnie ścieków, a jedynie stanowiły obszar rozważań naukowych. Do tej pory większość farmaceutyków i ich metabolity pozostają jedynie na liście obserwacyjnej, a tylko nieliczne (głównie hormony sterydowe) zostały wprowadzone do Dyrektywy Wodnej.

Z punktu widzenia ochrony środowiska ważne jest także oczyszczanie gazów odlotowych. Tlenki azotu stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego, ze względu na to, że tworzą kwaśne deszcze, czy są przyczyną smogu, a np. tlenek azotu (I) jest gazem cieplarnianym. Ich emisje powinny być monitorowane i ograniczane, co zawarte jest w Dyrektywie Unii Europejskiej 2010/75/EU. Jedną z metod usuwania tlenków azotu jest reakcja selektywnej redukcji katalitycznej NOx amoniakiem. Metoda ta jest powszechnie stosowana, ale obecnie stosowany komercyjny katalizator, pracuje w temperaturze wymagającej podgrzewania gazów oczyszczanych, co podraża koszty tego procesu. Dlatego poszukiwane są nowe układy katalityczne, które działałyby w zakresie niskotemperaturowym (do 300 °C).

Zakres badań recenzowanej pracy doktorskiej wpisuje się w światowe trendy badań materiałów tlenkowych do zastosowań w ochronie środowiska.

Na recenzowaną pracę składa się sześć artykułów naukowych, opublikowanych w prestiżowych czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports posiadających wysoki IF w przedziale 1,213 – 8,910 oraz punktacji MEN 70-140. Wysoka, łączna wartość współczynnika wpływu prac wchodzących w skład ocenianej dysertacji wynosi 32,502 (punkty MEN: 620). Wszystkie prezentowane publikacje są wieloautorskie, a Pani Ewelina Weidner we wszystkich sześciu występuje jako pierwszy autor.

Nie ma wątpliwości, że dorobek ten, opublikowany w wiodących czasopismach, jest bardzo dobry ilościowo i jakościowo. Rola Doktorantki w jego powstaniu, zgodnie z Jej oświadczeniami, jest znacząca. We wszystkich pracach p. Ewelina Weidner jest autorką koncepcji i metodologii badań, a także wykonywała preparatykę i charakterystykę fizykochemiczną materiałów, a w większości także współpracowała przy analizie i interpretacji uzyskanych wyników. Miała także znaczący udział w powstawaniu manuskryptów publikacji.

Przedstawiona do oceny dysertacja, obok publikacji tworzących jej podstawę, zawiera opracowanie, stanowiące integralną część recenzowanej pracy. Opracowanie liczy 99 stron i składa się ze spisu publikacji, będących podstawą ubiegania się o stopień doktora, streszczenia w języku angielskim i polskim, oraz ośmiu rozdziałów. Pierwszy z nich to lista publikacji wybranych jako podstawa rozprawy doktorskiej. Kolejny to 5 stronicowe streszczenie w języku angielskim. Trzeci rozdział to streszczenie w języku polskim liczące także 5 stron. Rozdział 4 to wprowadzenie teoretyczne, w którym Autorka przedstawia charakterystykę materiałów tlenkowych, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów zbudowanych na bazie tlenków cynku, cyrkonu, tytanu i glinu. Następnie omawia metody otrzymywania materiałów tlenkowych z uwzględnieniem współstrącania, metody zol-żel oraz mechanochemicznej. W rozdziale czwartym opisane są także metody modyfikacji materiałów tlenkowych, a w rozdz. 4.2 szeroko omówiono zastosowanie tych materiałów w aspektach środowiskowych. Ostatni podrozdział rozdziału 4 opisuje

zastosowanie materiałów tlenkowych w katalizie środowiskowej, ze szczególnym uwzględnieniem fotokatalizy, stosowanej do usuwania zanieczyszczeń organicznych.

W tej części pracy opisana jest także krótko selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu za pomocą amoniaku (SCR-NH₃) – metoda usuwania tlenków azotu na katalizatorze wanadowym.

Rozdział 5 podaje cel i zakres pracy, co zdecydowanie ułatwia lekturę recenzowanej dysertacji doktorskiej oraz udowadnia, że publikacje stanowiące integralną część doktoratu, wynikają z toku realizacji postawionych celów.

Szósty rozdział pt. „Opis treści dorobku naukowego będącego podstawą dysertacji” stanowi streszczenie użytych publikacji, a także zawiera rozszerzone opracowanie w oparciu o niepublikowane wyniki oraz ich interpretację. Całość ta pokazuje myśl przewodnią, łączącą wszystkie opublikowane prace oraz zamierzone cele dysertacji.

Rozdział siódmy to 5 stronicowe podsumowanie pracy uwzględniające najważniejsze wnioski z prowadzonych badań.

Spis 149 pozycji literaturowych przytaczanych w opracowaniu, składa się na jego ósmy rozdział. Ostatni, dziewiąty rozdział, prezentuje imponującą aktywność naukową Doktorantki, która składa się z 10 publikacji o sumarycznym IF=51,879 (pkt. MEN = 1000), dwóch komunikatów na konferencjach naukowych, 10 posterów konferencyjnych, 3 staży naukowych i 1 udziału jako wykonawca w projekcie OPUS 15.

Następną częścią pracy jest zestawienie 6 publikacji oraz oświadczenia Doktorantki i wszystkich współautorów o ich merytorycznym wkładzie w powstawanie artykułów naukowych.

Zastosowana forma rozprawy doktorskiej jest adekwatna, do jakości opublikowanego dorobku naukowego Doktorantki. Wyniki i ich opis zostały już merytorycznie zweryfikowane przez ekspertów międzynarodowych, powołanych do recenzji manuskryptów, złożonych do redakcji czasopism o wysokiej randze naukowej, niemniej w recenzji także zostały ocenione.

Prace dotyczące optymalizacji preparatyki i właściwości materiałów tlenkowych wymagają czasu, cierpliwości, bardzo dobrego warsztatu badawczego, szerokiej

wiedzy z zakresu chemii, inżynierii chemicznej i fizyki, a także wieloaspektowej analizy danych. Dodatkowo, na tak szeroko zakrojone działania, potrzebne są fundusze. Doktorantka, jak widać, bardzo dobrze poradziła sobie z tymi wszystkimi aspektami.

W toku realizacji pracy doktorskiej, Doktorantka dokonała syntezy i modyfikacji 4 podstawowych matryc nieorganicznych (ZrO_2 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3), badała różne metody modyfikacji oraz dokonała analizy przydatności uzyskanych materiałów w wybranych aspektach środowiskowych, w szczególności obejmujących procesy adsorpcji i katalizy środowiskowej, z uwzględnieniem procesów fotokatalitycznych. Autorka starała się powiązać kroki preparatywne z właściwościami uzyskanych materiałów, a także z aktywnością i mechanizmami działania otrzymanych modyfikowanych tlenków w układach adsorpcyjnych i katalitycznych.

Wszystkie materiały poddano starannej charakterystyce fizykochemicznej. W pracy badano zastosowanie otrzymanych funkcjonalizowanych matryc nieorganicznych do zastosowań w kilku procesach. Procesy te były różne zarówno pod względem badanej granicy faz, tj. ciało stałe – gaz w przypadku SCR- NH_3 oraz ciecz - ciało stałe w przypadku badań adsorpcyjnych i fotokatalizy. Badano stopień adsorpcji z roztworów modelowych i symulujących rzeczywiste (roztwory domieszkowane $NaCl$, Na_2SO_4 , $NaNO_3$, Na_3PO_4 i NaH_2PO_4 - badania adsorpcji jonów wanadu). Ważną częścią pracy są badania usuwania tetracykliny ze ścieków metodami adsorpcji i fotokatalizy. Do tych badań zastosowano dwuskładnikowy układ hybrydowy TiO_2 - ZrO uzyskany metodą zol-żel, wzbogacony in situ lantanem. W publikacji P5 udowodniono skuteczność fotokatalityczną otrzymanego materiału w procesie degradacji tetracykliny.

Na podkreślenie zasługuje bardzo dobry dobór instrumentalnych metod badawczych, adekwatnych do założonego celu badawczego, który pozwolił na pełną analizę struktury, tekstury, morfologii i właściwości sorpcyjnych, katalitycznych i fotokatalitycznych badanych materiałów. Użyte metody obejmują:

- analizę grup funkcyjnych metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (FTIR),

- dyfrakcję promieni rentgenowskich (XRD) pozwalającą na określenie struktury, składu fazowego, rozkładu materiału aktywnego i wielkości krystalitów,
- dynamiczne rozpraszanie światła (DLS) - metoda pomiaru wielkości nanocząstek zdyspergowanych w cieczy,
- elektroforetyczne (ELS) rozpraszanie światła do określania potencjału zeta,
- fluorescencję rentgenowską z dyspersją energii (XRF) do pomiaru składu pierwiastkowego materiału,
- metody termograwimetryczne,
- nieinwazyjne rozpraszanie wsteczne (NIBS), które jest dynamiczną techniką rozpraszania światła, używaną do określenia wielkości cząstek oraz możliwości tworzenia aglomeratów,
- niskotemperaturową sorpcję azotu pozwalającą na określenie właściwości teksturalnych,
- skaningową mikroskopię elektronową (SEM) z mikroanalizą rentgenowską EDX,
- spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS).

Taki dobór metod pozwolił na wyciągnięcie szeregu wniosków dotyczących struktury i właściwości powierzchniowych otrzymanych układów oraz sformułowanie zależności między preparatyką, budową a właściwościami badanych materiałów. Na uznanie zasługuje niezwykle drobiazgowo i precyzyjna analiza uzyskanych wyników, zaprezentowanych we wszystkich publikacjach, stanowiących integralną część dysertacji. Zaowocowało to sformułowaniem kluczowych wniosków. Analiza tak obszernego materiału badawczego świadczy o dojrzałości naukowej Doktorantki.

Reasumując, na podkreślenie zasługują następujące cechy dysertacji:

- dobre zaplanowanie i realizacja,
- dobór metod syntezy i charakterystyki fizykochemicznej badanych układów dobrze przemyślany i dobrany pod kątem osiągnięcia zamierzonych celów badawczych,
- dyskusja wyników dojrzała i bardzo dobrze osadzona w aktualnej literaturze tematu,

- wnioski zamieszczone w publikacjach oraz w podsumowaniu wywarzone, dobrze udokumentowane i spójne z wynikami badań fizykochemicznych.

Niemniej jednak, uważam, że Przewodnik (Rozdz. 4-6) jest zbyt rozbudowany i powtarzają się w nim treści, opisane wcześniej w artykułach naukowych. Przy tego typu pracach, składających się z publikacji, nie ma potrzeby powielania tych samych informacji. Układ pracy jest przejrzysty i przyjazny dla czytelnika.

Lektura rozprawy doktorskiej skłoniła mnie do skierowania do Doktorantki kilku pytań natury dyskusyjnej:

- Jaka była efektywność usuwania wanadu z roztworów modelowych i rzeczywistych? Czy podjęto próby usuwania innych metali, w tym ciężkich przy użyciu uzyskanych materiałów?
- Czy uzyskane układy katalityczne testowano w reakcjach długoterminowych w SCR-NH₃?
- Czy inne farmaceutyki były brane pod uwagę przy testowaniu uzyskanych materiałów? Skąd wybór tetracykliny a nie np. paracetamolu, czy naproksenu?
- Czy Doktorantka porównywała swoje badania adsorpcyjne tetracykliny z innymi materiałami adsorpcyjnymi o wysokiej powierzchni właściwej, np. węglami aktywnymi?

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Eweliny Weidner pt. „Nieorganiczne matryce tlenkowe domieszkowane *in situ* jako funkcjonalne metody do zastosowań środowiskowych” spełnia z nawiązką wymagania formalne w odniesieniu do prac doktorskich i odpowiada wymogom Ustawy z dnia 20 lipca 2018 - Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668 art. 186 i 187) i stawiam wniosek do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę bardzo dużą wartość recenzowanej rozprawy doktorskiej, wieloaspektowość oraz duży dorobek naukowy Pani mgr inż. Eweliny Weidner wnioskuję o rozważenie wyróżnienia pracy.

Dr hab. Monika Motak, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 21 23, fax +48 12 617 45 47
e-mail: motakm@agh.edu.pl