

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Rada Dyscypliny Nauki chemiczne Politechnika Poznańska

Imię i nazwisko kandydata: **Klaudia Wysokowska**

Tytuł rozprawy doktorskiej: "*Fotodegradacja związków powierzchniowo czynnych*"

Promotor: **dr hab. inż. Bogdan Wyrwas, prof. PP**

Recenzent: **prof. Katarzyna Chojnacka**, Katedra Zaawansowanych Technologii Materiałowych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

1. Informacje ogólne

Rozprawa doktorska mgr inż. Klaudii Wysokowskiej, zatytułowana "**Fotodegradacja związków powierzchniowo czynnych**", została przedłożona w 2023 roku na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Zrealizowano ją w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej Zakładzie Chemii Ogólnej i Analitycznej pod opieką prof. Bogdana Wyrwasa. Praca koncentruje się na opracowaniu nowej metody fotodegradacji surfaktantów.

Związki powierzchniowo czynne są powszechnie stosowane w wielu branżach, takich jak przemysł kosmetyczny, farmaceutyczny, spożywczy, włókienniczy, petrochemiczny, czy rolnictwo. Mają negatywny wpływ na środowisko, przyczyniając się do zanieczyszczenia wód powierzchniowych i gleby. Szerokie wykorzystanie tych substancji w różnych sektorach gospodarki stanowi poważne wyzwanie. Problematyka surfaktantów nie ogranicza się wyłącznie do ich produkcji, ale dotyczy przede wszystkim ich różnorodnych zastosowań: w formulacji kosmetyków, nawozów, środków dolistnych, preparatów ochrony roślin, a także do mycia instalacji w wielu branżach. Stanowi to poważne zagrożenie dla środowiska, ponieważ powstające ścieki oprócz surfaktantów, zawierają również inne składniki. Mogą to być zróżnicowane związki chemiczne, które różnią się w zależności od technologii - na przykład z produkcji mleczarskiej czy motoryzacyjnej. W przyszłości warto rozważyć przeprowadzenie badań nad ich współ-rozkładem wraz z surfaktantami. Innym wyzwaniem jest duża trwałość surfaktantów - im bardziej skuteczny jest taki związek, tym jest trudniej degradowalny, co stanowi istotne zagadnienie badawcze. Niezwykle ważne jest, aby produkty rozkładu fotokatalitycznego (surfaktantów ale również składników towarzyszących) zostały ocenione pod względem ich toksyczności. W ramach rozprawy doktorskiej przeprowadzono badania

modelowe fotodegradacji różnych klas surfaktantów. Praca ta stanowi ważny początek dla rozwiązania bardzo złożonego problemu.

Celem rozprawy jest zbadanie **fotodegradacji** jako metody niebiologicznej usuwania związków powierzchniowo czynnych ze środowiska wodnego. Proces ten polega na rozkładzie związków chemicznych pod wpływem światła, najczęściej promieniowania UV. W przypadku surfaktantów, prowadzi do rozpadu ich struktury chemicznej, co umożliwia ich eliminację ze środowiska wodnego. Autorka szczegółowo omawia mechanizm fotodegradacji, podkreślając zalety, takie jak efektywność, szybkość i możliwość zastosowania w różnych warunkach środowiskowych. Praca zyskałaby na bardziej szczegółowym omówieniu tego procesu, np. dodatkowe informacje na temat mechanizmu fotodegradacji, wpływu różnych czynników na efektywność procesu, a także o możliwościach optymalizacji tego procesu. W części teoretycznej pracy, autorka przedstawia opis badań na temat surfaktantów, omawiając ich budowę, klasyfikację, właściwości i zastosowania. Został również zaprezentowany wpływ surfaktantów na środowisko oraz organizmy w nim występujące, a także opisane metody usuwania tych związków, zarówno biologiczne, jak i niebiologiczne, ze szczególnym uwzględnieniem procesów fotokatalitycznych i fotokatalizatorów. Korzystne byłoby porównanie skuteczności fotodegradacji z innymi technikami usuwania surfaktantów. Warto byłoby dodać porównanie efektywności różnych metod usuwania surfaktantów, które mogłoby obejmować zarówno metody biologiczne, jak i niebiologiczne. W przyszłych pracach sugerowałabym w sposób ilościowy porównanie z innymi metodami degradacji surfaktantów. Autorka skupia się na fotodegradacji, ale warto byłoby rozważyć również inne metody, takie jak biodegradacja, adsorpcja czy procesy oksydacyjne.

Praca jest podzielona na kilka części, w tym przegląd literatury, badania eksperymentalne, wyniki i ich dyskusję, podsumowanie, bibliografię, spis rysunków, spis tabel, dorobek naukowy, streszczenie, angielską wersję streszczenia i załącznik. Praca Autorki ma na celu opracowanie metody usuwania związków powierzchniowo czynnych ze środowiska wodnego, poprzez stworzenie i zastosowanie nowego katalizatora do reakcji fotokatalitycznych. Aby metoda ta zmierzała w kierunku aplikacji zalecam rozpoznanie kosztów związanych z produkcją i stosowaniem nowych katalizatorów. Dlatego w dalszych badaniach sugeruję rozważyć przeprowadzenie analizy ekonomicznej, która mogłaby obejmować koszty produkcji katalizatorów, koszty ich stosowania, a także potencjalne korzyści ekonomiczne wynikające z ich zastosowania. Wyniki badań przeprowadzonych przez Autorkę pokazują, że nowo opracowany katalizator CuO-ZnO jest skuteczny w procesie fotodegradacji różnych typów surfaktantów. Autorka szczegółowo omawia wyniki kinetyczne tych reakcji, pokazując, że

proces fotodegradacji jest szybki i efektywny. Dodatkowo, Autorka identyfikuje produkty rozkładu surfaktantów, co pozwala na ocenę potencjalnej toksyczności tych związków dla środowiska. Zakres pracy obejmuje pięć głównych zadań: fotodegradację surfaktantów z wykorzystaniem ZnO jako katalizatora i lampy UV-Vis, fotodegradację niejonowych surfaktantów z wykorzystaniem CuO-ZnO jako katalizatora oraz lampy UV-Vis, charakterystykę katalizatorów, wyznaczanie parametrów kinetycznych oraz identyfikację produktów rozkładu i ich toksyczności.

Dobrze by było, gdyby Autorka badań zapoznała się również z osiągnięciami ośrodka Szczecińskiego (prof. W. A. Morawski), który jest światowej klasy technologiem-praktykiem, wdrażającym produkty na bazie fotokatalizatorów, również do zastosowań w oczyszczaniu ścieków. Mógłby to być przyszły kierunek współpracy.

Praca wypełnia lukę w ogólnej wiedzy poprzez opracowanie i zastosowanie nowego katalizatora do fotodegradacji związków powierzchniowo czynnych, wyznaczenie parametrów kinetycznych, identyfikację produktów rozkładu i ich toksyczności, a także porównanie z innymi modelami kinetycznymi. Braki w ogólnej wiedzy na temat fotodegradacji związków powierzchniowo czynnych wynikają z braku badań dotyczących opracowania nowych katalizatorów, zrozumienia mechanizmu fotodegradacji, identyfikacji produktów rozkładu i oceny ich toksyczności oraz porównania z innymi modelami kinetycznymi. Rozprawa doktorska Klaudii Wysokowskiej skutecznie wypełnia te luki. Warto byłoby dodać sekcję poświęconą przyszłym kierunkom badań, które mogłyby obejmować np. dalsze badania nad optymalizacją procesu fotodegradacji, badania nad wpływem różnych czynników na efektywność procesu, czy badania nad możliwościami zastosowania nowych katalizatorów w praktyce przemysłowej. Dysertacja wnosi kilka **elementów nowości w dyscyplinie nauk chemicznych**, w tym opracowanie i zastosowanie nowego katalizatora do fotodegradacji związków powierzchniowo czynnych, zastosowanie diod LED do procesu fotodegradacji oraz identyfikację toksyczności produktów rozkładu. Rozprawa ma istotne znaczenie dla dyscypliny nauk chemicznych, zwłaszcza w kontekście chemii środowiska i elementów aplikacyjnych, ponieważ praca:

1. dostarcza nowej wiedzy w zakresie fotodegradacji surfaktantów, co może przyczynić się do rozwoju skuteczniejszych metod ich usuwania ze środowiska.
2. prezentuje opracowanie nowego katalizatora CuO-ZnO, który może okazać się bardziej wydajny, tańszy i mniej toksyczny w porównaniu do popularnych katalizatorów stosowanych w fotokatalizie.

3. dowodzi, że diody LED mogą być skutecznie wykorzystane w procesie fotodegradacji surfaktantów. Dioda LED jest mniej energochłonna, co może przyczynić się do dalszych badań nad ich zastosowaniem w procesach fotokatalitycznych.
4. obejmuje badania fotodegradacji różnych rodzajów surfaktantów (niejonowych, kationowych i anionowych), co może pomóc w lepszym zrozumieniu mechanizmów degradacji różnych rodzajów surfaktantów i przyczynić się do opracowania skuteczniejszych metod ich usuwania.

2. Wartość naukowa rozprawy

a. Oryginalność badań

Naukowa wartość rozprawy doktorskiej wynika z oryginalności przeprowadzonych badań.

Autorka:

1. skonstruowała **innowacyjny katalizator CuO-ZnO**, który potencjalnie może okazać się bardziej wydajnym, ekonomicznym oraz mniej toksycznym w stosunku do powszechnie stosowanych katalizatorów w fotokatalizie, takich jak TiO₂ czy ZnO.
2. wykorzystwała **diody LED w procesie fotodegradacji**, co jest mniej energochłonne i bardziej ekonomiczne w porównaniu do tradycyjnego promieniowania UV-Vis.
3. przeprowadzone badania dotyczą **fotodegradacji różnych rodzajów surfaktantów** (niejonowych, kationowych i anionowych) z wykorzystaniem opracowanego katalizatora CuO-ZnO oraz diod LED.
4. opracowała i skonstruowała **nowoczesne stanowiska badawcze do procesu fotodegradacji** z wykorzystaniem diod LED o dwóch mocach: 1W i 5W. Zoptymalizowała proces.
5. zidentyfikowała **produkty degradacji surfaktantów i przeprowadziła badania ich toksyczności**, co jest istotnym krokiem w zrozumieniu wpływu procesu fotodegradacji na środowisko.
6. wykorzystwała **zaawansowane techniki analityczne**, takie jak spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (XPS), skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) i transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM), do charakterystyki opracowanego katalizatora.

Rozprawa doktorska mgr inż. Klaudii Wysokowskiej wnosi wkład w rozwój dyscypliny nauki chemicznej, polegający na opracowaniu innowacyjnego podejścia do problemu fotodegradacji związków powierzchniowo czynnych. Odnosi się do jednego z wielu problemów związanych z obecnością surfaktantów w ściekach.

b. Wartość naukowa rozdziałów/artykułów:

Rozprawa doktorska mgr inż. Klaudii Wysokowskiej jest napisana w sposób klarowny i przemyślany. Struktura pracy przedstawia się następująco:

1. Wstęp: wprowadza czytelnika w temat pracy, szczegółowo omawiając problematykę zanieczyszczenia środowiska przez surfaktanty.
2. Cel pracy: jasno określony, polega na prezentacji fotodegradacji jako metody eliminacji surfaktantów ze środowiska wodnego.
3. Część literaturowa szczegółowo omawia literaturę na temat surfaktantów, ich struktury, klasyfikacji, właściwości oraz zastosowań. Opisuje również wpływ surfaktantów na środowisko i żyjące w nim organizmy, a także metody eliminacji surfaktantów, zarówno biologiczne, jak i niebiologiczne, ze szczególnym uwzględnieniem na procesów fotokatalitycznych i wykorzystywanych w nich fotokatalizatorów.
4. Część eksperymentalna: odzwierciedla zakres wykonanej pracy, użyte odczynniki i aparaturę, jak również metody oznaczania surfaktantów i przygotowywania odczynników i katalizatorów. Prezentowany jest także proces fotodegradacji surfaktantów przy wykorzystaniu różnych katalizatorów i lamp UV-Vis.
5. Wyniki i ich dyskusja: przedstawiono rezultaty badań i poddano je adekwatnej analizie. Omówiono procesy fotodegradacji surfaktantów przy użyciu różnych katalizatorów i lamp, parametry kinetyczne procesu fotokatalitycznej degradacji, a także produkty rozpadu i ich toksyczność.
6. Podsumowanie: obejmuje podsumowanie wyników i wnioski.
7. Bibliografia: Autorka prezentuje aktualne i adekwatnie wybrane artykuły naukowe.
8. Spis rysunków i tabel: według mnie rozdział ten jest niepotrzebny.
9. Dorobek naukowy.
10. Streszczenie i Abstract w języku angielskim.
11. Aneks: zawiera dodatkowe dane.

Praca doktorska mgr inż. Klaudii Wysokowskiej ma znaczącą wartość naukową. Przyczynia się do rozwoju nauki w temacie surfaktantów, ich wpływu na środowisko oraz metod eliminacji tych związków. Praca ta jest istotna dla obszaru chemii środowiska i technologii chemicznej, dostarczając nowych informacji i perspektyw na temat fotodegradacji surfaktantów.

3. Poprawność redakcyjna rozprawy

Rozprawa pt. "Fotodegradacja związków powierzchniowo czynnych" autorstwa mgr inż. Klaudii Wysokowskiej jest dobrze napisana i logicznie ułożona. Napisana jest językiem

naukowym, jasnym i zrozumiałym. Szczegółowy spis treści oraz wykaz skrótów ułatwiają czytelnikowi zrozumienie struktury pracy. Jasność przekazu jest dodatkowo podkreślona przez umiejętne wykorzystanie schematów i rysunków, które ilustrują kluczowe koncepcje, takie jak proces powstawania emulsji czy zjawisko zwilżalności. Praca jest dopracowana pod względem estetycznym. Prawidłowo wykorzystano wykresy i tabele do prezentacji wyników badań.

Podsumowując, praca jest starannie zredagowana, prezentując informacje w sposób przejrzysty i zrozumiały, dzięki logicznemu układowi oraz adekwatnej szacie graficznej.

4. Uwagi krytyczne

W trakcie analizy pracy zidentyfikowano kilka obszarów, które mogą wymagać dyskusji lub dalszych badań. Jednym z obszarów, które mogą wymagać dalszych badań, jest **wpływ różnych warunków środowiskowych na proces fotodegradacji surfaktantów**. Autorka zwraca uwagę na to, że warunki takie jak temperatura, pH czy stężenie surfaktantu mogą wpływać na efektywność procesu fotodegradacji. W przyszłości, mogłoby to prowadzić do opracowania bardziej skutecznych i dostosowanych do konkretnych warunków metod usuwania surfaktantów ze środowiska. Przedstawiam poniższe uwagi z prośbą o ustosunkowanie się do nich podczas obrony rozprawy:

1. Praca zwraca uwagę na **potencjalne negatywne skutki surfaktantów dla środowiska**, takie jak destabilizacja układu hormonalnego organizmów, kumulacja w tkankach prowadząca do chronicznych problemów zdrowotnych, a nawet śmierci, oraz negatywny wpływ na mikroorganizmy w glebie i wodzie. Jednak, bezpośredni wpływ tych zjawisk nie jest przedstawiony w pracy.
2. Autorka podkreśla, że **produkcja surfaktantów to proces skomplikowany**, wymagający specjalistycznej aparatury i wiedzy. Na ten proces wpływa wiele czynników, jak dostępność surowców, koszty produkcji, przepisy środowiskowe czy zakłócenia w łańcuchu dostaw. Te ograniczenia mogą wpływać na skalę produkcji surfaktantów oraz ich dostępność dla badań.
3. Autorka wskazuje, że **fotodegradacja surfaktantów z użyciem odpowiedniego katalizatora i źródła światła** może być alternatywą dla metod biologicznych, które często okazują się nieskuteczne dla skoncentrowanych ścieków przemysłowych. Nie jest jednak zbadana bezpośrednia skuteczność tych metod w porównaniu z innymi technikami usuwania surfaktantów.

4. Autorka przedstawia, że praca badawcza składa się z pięciu zadań, koncentrujących się na fotodegradacji różnych surfaktantów z użyciem nanocząstek tlenku cynku (ZnO) i tlenku miedzi (CuO). Brakuje jednak badań innych potencjalnych metod degradacji surfaktantów.
5. Przeprowadzono badania dotyczące **toksyczności produktów rozkładu**. Czy były one wystarczające, aby w pełni zrozumieć wpływ fotodegradacji na toksyczność substancji obecnych w roztworze? Czy wszystkie powstałe związki są w świetle obowiązujących przepisów prawa dopuszczone do występowania w oczyszczonych ściekach? Jaki potencjalny wpływ mają te procesy na fotodegradację substancji towarzyszących i ich ewentualną toksyczność?
6. Autorka nie uwzględniła w swojej pracy **potencjalnych kosztów związanych z produkcją i stosowaniem nowych katalizatorów**.
7. Poproszę o rozszerzenie zagadnienia **dezaktywacji katalizatora**. Czy są możliwości regeneracji?
8. Jakie są **plany na przyszłość** w odniesieniu do tego tematu badawczego? Czy są jakieś konkretne kierunki, które autorka planuje podjąć w przyszłości?
9. Praktyczne zastosowanie wyników pracy może napotkać na takie przeszkody jak:
 - Koszty produkcji nowych katalizatorów do fotodegradacji związków powierzchniowo czynnych.
 - Surowe przepisy środowiskowe regulujące produkcję i stosowanie potencjalnie szkodliwych dla środowiska surfaktantów.
 - Zakłócenia w łańcuchu dostaw wpływające na dostępność i koszt materiałów potrzebnych do produkcji surfaktantów.
 - Potrzeba specjalistycznego sprzętu i wiedzy do zastosowania diod LED w przemyśle.
 - Dynamiczny rynek środków powierzchniowo czynnych zależny od czynników takich jak popyt na ekologiczne i biodegradowalne surfaktanty, polityka rządu, dostępność surowców odnawialnych i koszty produkcji.

Uwagi te mają charakter pytań otwartych, skłaniających do dyskusji i nie umniejszają ogólnej bardzo pozytywnej oceny pracy.

5. Ocena końcowa

Rozprawa doktorska mgr inż. Klaudii Wysokowskiej pt. "Fotodegradacja związków powierzchniowo czynnych" stanowi wartościowy wkład w dyscyplinę nauki chemiczne. Praca ta może mieć potencjalne implikacje dla wielu obszarów nauk chemicznych: