



dr hab. inż. Anna Zielińska-Jurek, prof. PG
Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
ul. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk

Gdańsk, 28.06.2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Sienkiewicz
pt. „Preparatyka i charakterystyka fotokatalizatorów na bazie tlenku tytanu(IV)
modyfikowanego aminosilanami do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody”**

Tematyka przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej dotyczy aktualnych problemów środowiskowych związanych z zastosowaniem fotokatalizy heterogenicznej do oczyszczania ścieków barwnych.

Spośród zanieczyszczeń organicznych środowiska wodnego ważną grupę stanowią barwniki. Z uwagi na złożoną budowę cząsteczek, odporność na działanie światła i czynników chemicznych, barwniki są związkami niepodatnymi na degradację z zastosowaniem konwencjonalnych metod oczyszczania i stanowią poważne zagrożenie dla ekosystemów wodnych. Barwne związki organiczne, które ze ściekami dostaną się do środowiska wodnego często wykazują działanie toksyczne, kancerogenne i mutagenne w stosunku do organizmów wodnych i ograniczają procesy samooczyszczania wód. Ponadto, mogą wpływać na zmianę bioróżnorodności ekosystemów poprzez hamowanie wzrostu i aktywności enzymatycznej mikroorganizmów. W związku z tym, niezwykle istotne jest opracowanie nowych zaawansowanych technologii usuwania obecnych w środowisku trwałych zanieczyszczeń organicznych, w tym barwników syntetycznych powszechnie stosowanych w wielu gałęziach przemysłu. Jednym z takich rozwiązań jest fotokataliza heterogeniczna, będąca procesem polegającym na zainicjowaniu lub zmianie szybkości reakcji chemicznej przy udziale promieniowania elektromagnetycznego w obecności materiałów półprzewodnikowych, która spełnia szereg zasad zielonej chemii i zielonej inżynierii.

W przedstawionej do recenzji dysertacji omówiono badania nad fotodegradacją zanieczyszczeń barwnych obecnych w wodzie z zastosowaniem zaprojektowanych i otrzymanych fotokatalizatorów na bazie TiO_2 modyfikowanych związkiem z grupy aminoalkilosilanów. Zaproponowana w pracy modyfikacja półproduktu stosowanego w trakcie produkcji bieli tytanowej do otrzymywania nowego fotokatalizatora funkcjonalizowanego aminoalkilosilanem pozwala na otrzymanie taniego, dostępnego fotokatalizatora do efektywnej degradacji zanieczyszczeń barwnych, niepodatnych na rozkład biologiczny pod wpływem promieniowania słonecznego. W tym odniesieniu, przedstawiona do recenzji

praca mieści się w nurcie nowoczesnych i niezwykle istotnych badań z zakresu inżynierii chemicznej oraz ochrony środowiska.

Praca zrealizowana została w Katedrze Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Promotorem pracy jest Pani dr hab. inż. Ewelina Kusiak-Nejman, a promotorem pomocniczym dr inż. Agnieszka Wanag.

Rozprawa doktorska opracowana przez mgr inż. Agnieszkę Sienkiewicz została przygotowana w formie spójnego tematycznie zbioru pięciu publikacji wieloautorskich [P1-P5], które zostały opublikowane w czasopismach zamieszczonych w JCR w latach 2020-2021 (wyszczególnionych na stronach 7-9). Sumaryczny współczynnik oddziaływania IF tych pięciu prac wynosi 24,578 (co daje wynik 4,91 na jedną publikację), z łączną liczbą punktów przyznanych przez MNiSW równą 540. Publikacje te zostały już ocenione przez niezależnych ekspertów z danej dziedziny. Przedstawione na końcu rozprawy oświadczenia Doktorantki i współautorów poszczególnych publikacji wskazują jednoznacznie, że wkład mgr inż. Agnieszki Sienkiewicz w wykonanie badań polegających na preparatyce nowych fotokatalizatorów, analizie ich właściwości fizykochemicznych i aktywności fotokatalitycznej, jak również w opracowanie i interpretację wyników oraz przygotowanie pierwotnej wersji publikacji był dominujący. Zatem przedstawiona do recenzji rozprawa spełnia ustawowe wymogi formalne.

Rozprawa doktorska obejmuje streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz dorobku naukowego, zwięzłe wprowadzenie do tematyki badań, cel pracy i główne hipotezy badawcze, opis metodyki badawczej, omówienie wyników badań w odniesieniu do treści artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej (prace P1-P5), wnioski oraz spis literatury. Na końcu pracy załączono artykuły będące treścią rozprawy doktorskiej.

W części zatytułowanej *Wstęp* Doktorantka na dwóch stronach, w sposób ogólny uzasadnia konieczność podjęcia badań nad efektywną degradacją barwników syntetycznych obecnych w ściekach z zastosowaniem fotokatalizatora TiO_2 modyfikowanego aminoalkilosilanem. W moim odczuciu ta część pracy mogłaby być opisana bardziej szczegółowo, co z pewnością pozwoliłoby na podkreślenie elementu nowości przeprowadzonych przez Doktorantkę badań na tle literatury światowej. Pomimo, że ta część pracy jest napisana zwięzle i zrozumiale, brakuje odpowiedniego tła literaturowego dotyczącego zjawisk zachodzących na granicy faz TiO_2 – aminoalkilosilan, pozwalających na lepsze uzasadnienie wyboru 3-trietoksylopropan-1-aminy jako związku wpływającego na procesy nukleacji i wzrostu kryształów półprzewodnika, transformacji fazowej anatazu w rutyl oraz zwiększenia aktywności fotokatalitycznej w zakresie światła UV-vis. Jednocześnie nietrudno zgodzić się, że poddane pod ocenę publikacje zawierają już wstęp teoretyczny uzasadniający prowadzenie badań w danym temacie, stąd wstęp teoretyczny przedstawiony w dysertacji został przez Doktorantkę ograniczony do niezbędnego minimum. W ostatnim akapicie tej części pracy mgr inż. Agnieszka Sienkiewicz stwierdziła, że obniżenie powierzchni właściwej i objętości porów wpływa na zwiększenie efektywności usuwania zanieczyszczeń barwnych z zastosowaniem TiO_2 modyfikowanego aminoalkilosilanem. Bardzo proszę

o wytłumaczenie, co Doktorantka miała dokładnie na myśli i czy nie jest to przypadkiem błędne sformułowanie. Rozwinięcie powierzchni właściwej, wysoka porowatość oraz odpowiednia geometria porów, a także funkcjonalizacja TiO_2 grupami aminowymi powinny korzystnie wpływać zarówno na adsorpcję, jak i fotodegradację zanieczyszczeń barwnych w roztworach wodnych.

Kolejny rozdział recenzowanej dysertacji to omówienie nadrzędnego celu pracy oraz hipotez badawczych, w którym cel pracy został określony jako opracowanie sposobu otrzymywania fotokatalizatorów na bazie TiO_2 modyfikowanych 3-trietoksypropylaminą do efektywnej degradacji barwnych zanieczyszczeń organicznych. Uwzględniając stronę ekonomiczną procesu syntezy fotokatalizatora, Doktorantka wykorzystwała komercyjnie dostępny półprodukt stosowany do produkcji bieli tytanowej w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A. do otrzymywania nowego fotokatalizatora funkcjonalizowanego aminoalkilosilanem. Na podstawie wiedzy literaturowej oraz wcześniejszych doświadczeń sformułowała główne hipotezy badawcze dotyczące wpływu funkcjonalizacji otrzymanego fotokatalizatora na właściwości fizykochemiczne i aktywność fotokatalityczną w reakcji rozkładu barwników syntetycznych. Realizacji celów pracy i weryfikacji hipotez została podporządkowana treść pracy oraz zakres prowadzonych badań.

W rozdziale *Materiały i metody badawcze* Doktorantka przedstawiła opis zastosowanych technik spektroskopowych (FT-IR/DRS, DR/UV-vis), strukturalnych (XRD, BET), mikroskopowych (SEM/EDS) oraz dynamicznego rozpraszania światła do określenia wpływu właściwości fizykochemicznych otrzymanych nanomateriałów na aktywność fotokatalityczną w reakcji degradacji barwników azowych, kationowego błękitu metylenowego oraz anionowego Oranż II.

W kolejnym rozdziale dysertacji, Doktorantka podsumowała wyniki badań szczegółowo omówione w pracach [P1-P5] wchodzących w skład spójnego tematycznie cyklu publikacji.

Autorka oceniła wpływ stężenia aminoalkilosilanu (10–3000 mM) stosowanego do modyfikacji powierzchni TiO_2 na aktywność fotokatalityczną w reakcji degradacji błękitu metylenowego w zakresie promieniowania UV [P1,P5]. W pracy [P1], najwyższą aktywność fotokatalityczną zaobserwowała dla próbki TiO_2 modyfikowanej 2000 mM APTES. Jedną z kluczowych przeprowadzonych przez Doktorantkę analiz była ocena stabilności otrzymanych materiałów półprzewodnikowych w kolejnych cyklach degradacji. Doktorantka po raz pierwszy wykazała, że otrzymane w reakcji solwotermalnej fotokatalizatory na bazie TiO_2 modyfikowane aminoalkilosilanem są niestabilne w kolejnych cyklach degradacji pod wpływem światła UV w wyniku utleniania łańcucha alkilowego aminoalkilosilanu. W celu poprawy stabilności otrzymanych materiałów fotokatalitycznych na bazie TiO_2 , Pani mgr inż. Agnieszka Sienkiewicz przeprowadziła proces kalcynacji otrzymanych fotokatalizatorów w atmosferze argonu. Wyniki uzyskanych badań opisano w kolejnych pracach.

Na podstawie badań przeprowadzonych w ramach prac [P2] oraz [P3], Doktorantka zaobserwowała wzrost stabilności otrzymanych fotokatalizatorów wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji od 300°C do 500°C. Dalszy spadek aktywności w kolejnych cyklach degradacji związany był ze zwiększoną adsorpcją barwnika oraz obecnością depozytów węglowych pochodzących od błękitu metylenowego na powierzchni TiO_2 .

Ponadto, Doktorantka dowiodła, że modyfikacja powierzchni TiO_2 za pomocą aminoalkilosilanu wpływa na ograniczenie wzrostu krystalitów TiO_2 w trakcie obróbki termicznej oraz zahamowanie przemiany fazowej anatazu w rutyl. Warto zaznaczyć, że nowatorski charakter badań w tym zakresie potwierdza przyznany patent krajowy dotyczący *Sposobu ograniczania przejścia fazowego anatazu w rutyl*, związany ze zgłoszeniem wynalazku o numerze P.436193 (2020).

Analiza potencjału elektrokinetycznego próbek modyfikowanych APTES i poddanych kalcynacji potwierdziła zmianę właściwości powierzchniowych otrzymanych fotokatalizatorów związanych z obecnością związków krzemu na powierzchni TiO_2 . Warto byłoby uzupełnić wykonane analizy techniką dynamicznego rozpraszania światła o pomiar ruchliwości elektroforetycznej w funkcji pH oraz analizy rozkładu wielkości cząstek, które można byłoby skorelować z wynikami badań wielkości krystalitów otrzymanymi na podstawie analizy dyfrakcji rentgenowskiej. Dlaczego Doktorantka przeprowadziła pomiary potencjału elektrokinetycznego serii próbek w różnych wartościach pH? Czy wobec tego możemy porównywać stabilność cząstek oraz ich ładunek powierzchniowy w zakresie serii otrzymanych fotokatalizatorów przedstawionych w Tabeli 3 zamieszczonej w pracy [P3]? Zabrakło mi również informacji, w jakim pH mierzono potencjał dzeta próbek zestawionych w Tabeli 2 zamieszczonej w pracy [P2] oraz w Tabeli 2 przedstawionej w pracy [P4].

W dalszej części przeprowadzonych badań opisanych w kolejnych pracach, Pani mgr inż. Agnieszka Sienkiewicz wykazuje, że dobór odpowiednich parametrów syntezy układów hybrydowych na bazie tlenku tytanu(IV), determinuje ich właściwości strukturalno-teksturalne oraz użytkowe. Doktorantka dowiodła, że w przypadku materiałów syntezowanych na bazie TiO_2 , możliwe jest modyfikowanie ich właściwości powierzchniowych bezpośrednio na etapie otrzymywania, w wyniku przeprowadzonego procesu funkcjonalizacji, jak również obróbki termicznej. Fotokatalizatory modyfikowane aminoalkilosilanem i kalcynowane w najniższych temperaturach 300°C i 500°C wykazywały najwyższą adsorpcję barwnika anionowego, podczas gdy próbki poddane obróbce termicznej w temperaturach 700°C i 900°C charakteryzowały się najwyższą adsorpcją barwnika kationowego. Doktorantka wykazała, że otrzymane fotokatalizatory na bazie TiO_2 modyfikowane aminoalkilosilanem są aktywne pod wpływem światła UV [P1-P3] oraz symulowanego promieniowania słonecznego [P4].

W pracy [P5] Autorka przedstawiła interesujące wyniki badań mikrobiologicznych dla otrzymanych fotokatalizatorów na bazie TiO_2 . Doktorantka dowiodła, że efektywność fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczenia modelowego oraz aktywność antybakteryjna zależą od stężenia modyfikatora, które determinowało właściwości powierzchniowe otrzymanych materiałów fotokatalitycznych oraz od początkowego stężenia zanieczyszczenia i zawartości fotokatalizatora.

W ostatnim rozdziale pracy Doktorantka przedstawiła klarowne wnioski, które korespondują z postawionymi tezami badawczymi.

Prace składające się na rozprawę doktorską zostały opublikowane w czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu, zatem były już poddane ocenie. Niemniej lektura rozprawy oraz tych publikacji prowokuje kolejne pytania i wątpliwości, które zebrałam poniżej:

- W odniesieniu do serii próbek modyfikowanych 2000 mM APTES, najwyższą aktywność fotokatalityczną Doktorantka zaobserwowała dla próbki kalcynowanej w 700°C, będącej mieszaniną anatazu i rutylu, dla której odnotowała również najwyższą adsorpcję barwnika na powierzchni fotokatalizatora. Czy w tym przypadku funkcjonalizacja aminoalkilosilanem wpływa na obserwowany wzrost efektywności degradacji barwnika, czy efekt ten jest sumą degradacji i adsorpcji zwłaszcza, że fotokatalizator modyfikowany APTES wykazuje zbliżoną aktywność do próbki odniesienia - TiO₂ kalcynowanego w 700°C w atmosferze argonu?
- Na podstawie przeprowadzonych badań opisanych w pracy [P3], Doktorantka zaobserwowała zwiększoną adsorpcję barwnika kationowego na powierzchni fotokatalizatora TiO₂ modyfikowanego 2000 mM aminoalkilosilanu i kalcynowanej w temperaturze 900°C, co jak stwierdza wynika z rozwinięcia powierzchni właściwej. Jednocześnie zauważa, że modyfikacja APTES w połączeniu z kalcynacją przyczyniła się do zmiany charakteru powierzchni otrzymanych fotokatalizatorów. Podobnie, w pracy [P2] Autorka stwierdza, że najwyższą adsorpcję błękitu metylenowego wynoszącą 30% wykazywała próbka modyfikowana 500 mM 3-trietoksylilopropan-1-aminy kalcynowana w atmosferze Ar w temperaturze 900°C. Próbka ta, jak opisuje charakteryzowała się ujemną wartością potencjału dzeta i najmniejszą wielkością powierzchni właściwej. Zatem, czy rzeczywiście stopień rozwinięcia powierzchni właściwej jest w tym przypadku kluczowym parametrem decydującym o obserwowanej zwiększonej adsorpcji barwnika na powierzchni fotokatalizatora?
- Autorka wykazała wpływ modyfikacji powierzchni TiO₂ aminoalkilosilanem na zahamowanie transformacji fazowej anatazu w rutyl i obserwowaną zwiększoną aktywność fotokatalityczną, w porównaniu do próbki niemodyfikowanej poddanej obróbce termicznej w tej samej temperaturze. Obydwie próbki wykazywały zbliżoną wartość potencjału dzeta, dlatego obserwowany wzrost aktywności fotokatalitycznej Autorka przypisuje obecności dwóch odmian polimorficznych TiO₂ - anatazu i rutylu w strukturze fotokatalizatora. Zarówno w pracy [P2], jak i w podsumowaniu pracy [P3] Doktorantka stwierdza, że zwiększona aktywność TiO₂ modyfikowanego aminoalkilosilanem wynika również z zahamowania rekombinacji nośników ładunku, jednak ta teza nie została w rozprawie udowodniona, gdyż żaden z przeprowadzonych eksperymentów nie dowodzi separacji ładunków między komponentami fotokatalizatora.
- Analizę aktywności fotokatalitycznej otrzymanych materiałów fotokatalitycznych oprócz badania efektywności degradacji barwników syntetycznych warto byłoby przedstawić również jako stopień mineralizacji związków organicznych poprzez wyznaczenie całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC).

Powyższe uwagi, które poczyniłam z obowiązku recenzenta mają oczywiście charakter dyskusyjny i nie pomniejszają ogólnej wartości merytorycznej pracy. Podsumowując bogaty materiał doświadczalny, z pełnym przekonaniem stwierdzam, że Pani mgr inż. Agnieszka Sienkiewicz otrzymała nową grupę fotokatalizatorów na bazie TiO₂ mogących znaleźć zastosowanie w procesach środowiskowych. Przedstawiona do recenzji praca doktorska dotyczy ważnego i aktualnego

zagadnienia, jest oryginalna, badania zostały dobrze zaplanowane i prawidłowo przeprowadzone. Praca wnosi nowe elementy poznawcze do aktualnej wiedzy w zakresie zastosowania nowych materiałów fotokatalitycznych do degradacji trwałych zanieczyszczeń organicznych.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Sienkiewicz przedstawionej w formie cyklu monotematycznych, oryginalnych prac pt. „Preparatyka i charakterystyka fotokatalizatorów na bazie tlenku tytanu(IV) modyfikowanego aminosilanami do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody” oraz opisanej w dysertacji aktywności naukowej stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668), jak i zapisy zawarte w Dz. U. 2022 poz. 574 z dnia 3 marca 2022 r. i jednocześnie wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Sienkiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Anno Zielinska-Jurek