



Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

Lublin, 28.02.2023r.

Recenzja
rozprawy doktorskiej
mgr inż. Eweliny Weidner

pt. „Nieorganiczne matryce tlenkowe domieszkowane *in situ* jako funkcjonalne układy do zastosowań środowiskowych”

Praca została wykonana pod kierunkiem dra hab. inż. Filipa Ciesielczyka, prof. PP jako promotora i przedstawiona Radzie Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej.

Jakość wody, powietrza i gleb stanowi główny czynnik warunkujący dobrostan i zrównoważony rozwój społeczeństw ale również utrzymanie równowagi ekologicznej ekosystemów. Obserwowane obecnie zmiany klimatyczne, rosnące potrzeby konsumpcyjne rolnictwa, wszystkich obszarów produkcji przemysłowej, spożywczej czy farmaceutycznej rozrastających się aglomeracji miejskich powodują postępujące zanieczyszczenie środowiska oraz zaburzenia homeostazy ekosystemu.

Postęp naukowy zwiększył świadomość społeczną w zakresie form zanieczyszczeń i na nowo rozbudził potrzebę ich skutecznej eliminacji. Procedury stosowane w procesach oczyszczania wód, gleb i powietrza powinny być zatem ukierunkowane na nowoczesne rozwiązania technologiczne, które byłyby przyjazne środowisku naturalnemu. Skłania to do opracowywania bardziej ekologicznych i efektywnych metod separacji różnych





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

niebezpiecznych substancji, w tym jonów metali, nierzadko wykazujących właściwości toksyczne i kancerogenne w odniesieniu do organizmów żywych.

Obejmują one przede wszystkim następujące procesy: koagulację i flokulację, flotację, wymianę jonową, procesy membranowe, reakcje redoks, adsorpcję oraz fotokatalizę. Dwa ostatnie z wymienionych procesów wykorzystując różnego rodzaju ciała stałe (np.: żele krzemionkowe, zeolity, tlenki metali, substancje polimerowe, węgle aktywne) znalazły szerokie zastosowanie w usuwaniu wielu niepożądanych i toksycznych związków czy jonów metali.

Jednymi z bardziej eksploatowanych materiałów w związku z zastosowaniem i ich wykorzystaniem w aspektach środowiskowych, głównie w procesach oczyszczania wód i powietrza, są tlenki. Wynika to zasadniczo z ich unikatowych właściwości fizykochemicznych takich jak: rozwinięta powierzchnia właściwa, obecność grup funkcyjnych na powierzchni (aktywność powierzchniowa) a także wykazywane zdolności katalityczne.

Tematyka badawcza rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Eweliny Weidner bardzo dobrze wpisuje się we wspomniany powyżej nurt poszukiwania i otrzymywania nowych, jeszcze bardziej skutecznych materiałów stosowanych do eliminacji zanieczyszczeń środowiska naturalnego.

Obejmuje ona badania nad projektowaniem i syntezą aktywnych matryc na bazie tlenków nieorganicznych (ZrO_2 , ZnO , TiO_2 , Al_2O_3) funkcjonalizowanych wybranymi modyfikatorami organicznymi lub domieszkowanych *in situ* wanadem i lantanem. Przeprowadzono badania nad doborem właściwej metody i warunków syntezy, charakterystykę fizykochemiczną, ze szczególnym uwzględnieniem skuteczności wprowadzenia modyfikatorów/domieszek w strukturę uzyskanych matryc. Istotnym elementem badań były próby zdefiniowania mechanizmu wbudowania modyfikatorów w strukturę matryc nieorganicznych, charakteru oddziaływań pomiędzy komponentami





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

oraz określenie ich wpływu na właściwości fizykochemiczne i użytkowe otrzymywanych produktów. Wartością dodaną prac eksperymentalnych było poddanie otrzymanych matryc nieorganicznych testom użytkowym, które to umożliwiły weryfikację zaproponowanej metody syntezy oraz określenie ich potencjalnego spektrum aplikacyjnego w procesach środowiskowych. Wspomniane testy uwzględniały usuwanie zanieczyszczeń z modelowych i rzeczywistych roztworów wodnych oraz powietrza metodami adsorpcji i fotokatalizy.

Recenzowana rozprawa doktorska oparta jest na cyklu sześciu monotematycznych publikacji naukowych, które ukazały się w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej (*Materials, Journal of Environmental Management, Physicochemical Problems of Mineral Processing, Journal of Environmental Chemical Engineering, Environmental Technology & Innovation, Scientific Reports*). We wszystkich pracach pierwszym autorem jest Doktorantka a jej udział w ich powstaniu jest dominujący. Deklarowany zakres merytoryczny jest bardzo szeroki i dotyczy opracowania koncepcji i metodologii, przeprowadzenia badań, analizy wyników oraz napisania oryginalnej wersji manuskryptów. Sumaryczny współczynnik wpływu (*Impact Factor*) tych publikacji wynosi 32,502, co daje wysoki średni IF przypadający na jedną pracę równy 5,417. Znacząco wyróżnia się również sumaryczna wartość punktów ministerialnych $P_{MEIN} = 620$.

Biorąc powyższe fakty pod uwagę, stwierdzam, że Doktorantka wykazała się dużą aktywnością na wszystkich etapach badań, co świadczy o jej dużej samodzielności i szerokiej wiedzy w zakresie podjętego tematu badawczego.

Teksty publikacji naukowych wchodzące w skład rozprawy doktorskiej zostały poprzedzone częścią opisową, która liczy 95 stron. Składają się na nią następujące elementy: spis treści, wykaz skrótów, wykaz publikacji naukowych będących podstawą rozprawy, abstrakt (w języku angielskim), streszczenie zawierające komentarz Autorki





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

do serii publikacji. Studia literaturowe przedstawione na 21 stronach zawierają szczegółowe wprowadzenie teoretyczne związane z dokładną charakterystyką wybranych materiałów tlenkowych, w aspekcie ich właściwości fizykochemicznych, modyfikacji, otrzymywania i zastosowania do eliminacji zanieczyszczeń środowiska naturalnego. W kolejnej części rozprawy Autorka klarownie wskazuje na cel i zakres badań opierając się na hipotezie badawczej głoszącej, że funkcjonalizacja/domieszkowanie materiałów tlenkowych na drodze adsorpcji oraz *in situ* takimi elementami jak m.in. lantan czy wanad wpłynie istotnie na zmianę ich parametrów strukturalnych, aktywność powierzchniową i funkcjonalność, predysponując je do zastosowań środowiskowych w procesach adsorpcji czy fotokatalizy. Następnie Doktorantka szczegółowo opisuje dorobek naukowy będący podstawą dysertacji dedykując kolejne rozdziały wybranym aspektom: zastosowania materiałów tlenkowych w adsorpcji jonów wanadu, materiałem tlenkowym modyfikowanym wanadem oraz lantanem. Szczególną uwagę zwraca przeprowadzone na samym początku prac studium literaturowe, opublikowane w formie artykułu przeglądowego P1.

Wyniki badań zostały jasno przedstawione, wyczerpująco omówione oraz odniesione do istniejącego stanu wiedzy. Wnioski wynikające z przeprowadzonych doświadczeń zostały poprawnie sformułowane i zamieszczone w dalszej części stanowiącej również podsumowanie. Końcowe fragmenty pracy zawierają spis cytowanej literatury oraz prezentację dorobku naukowego Autorki. Pragnę zauważyć, że praca oparta jest na 140 pozycjach bibliograficznych, z których większość pochodzi z ostatnich lat, co świadczy o dużej aktualności podjętych badań.

Umieszczono również teksty publikacji naukowych wchodzące w skład rozprawy doktorskiej oraz oświadczenia współautorów.

Przedstawiony przez Panią mgr inż. Ewelinę Weidner materiał badawczy, a także wnikliwa analiza i dyskusja uzyskanych wyników wnosi znaczący element nowości





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

naukowej w obecny stan wiedzy. Wszystkie postawione cele pracy zostały poprawnie i w pełni zrealizowane, a hipoteza badawcza właściwie zweryfikowana. Wyniki badań zostały przedstawione w przejrzysty i zrozumiały sposób. Odznaczają się one oryginalnością, a ich rezultaty wskazują na duży potencjał uzyskanych funkcjonalnych materiałów nieorganicznych w aspekcie ich zastosowań środowiskowych. Jest to niezwykle istotne z punktu widzenia stale rosnącego zapotrzebowania na nowe rozwiązania, co skłania do projektowania nowatorskich i multifunkcyjnych materiałów, zwiększając spektrum ich praktycznego zastosowania.

Za najważniejsze i najbardziej wartościowe osiągnięcia recenzowanej rozprawy doktorskiej uważam:

- potwierdzenie skuteczności osadzenia na powierzchni lub wbudowania w strukturę syntezowanych matryc nieorganicznych zastosowanych modyfikatorów/domieszek (modyfikacja ditlenku cyrkonu poprzez zastosowanie bromku heksadecylotrimetyloamoniowego lub *N,N*-dimetylotetradecyloaminy podczas syntezy zol-żel, a następnie osadzenia jonów wanadu na powierzchni otrzymanych układów opartych na ditlenku cyrkonu (P2); wbudowanie wanadu w strukturę matryc nieorganicznych poprzez zastosowanie różnych metod np. syntezy zol-żel czy miękkiego odwzorowania wspomaganego mechanochemicznie (P2, P3, P6); inkorporacja związków lantanu poprzez zastosowanie ich prekursora we wspomnianych powyżej metodach (P5, P6)),
- określenie wpływu procesu funkcjonalizacji/domieszkowania na właściwości fizykochemiczne wytwarzanych materiałów w stosunku do wyjściowych komponentów (wprowadzenie w ich strukturę grup funkcyjnych metylowej i metylenowej (ZrO_2 -CTAB) oraz aminowej (ZrO_2 -NH⁺), których obecność zwiększyła powinowactwo materiałów tlenkowych względem jonów wanadu; dodatek wanadu, który korzystnie wpłynął na rozwinięcie powierzchni właściwej





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

domieszkowanych materiałów (P3, P4); zwiększenie adhezji zanieczyszczeń do powierzchni materiału tlenkowego poprzez wprowadzenie lantanu w strukturę matryc nieorganicznych (P6)),

- zdefiniowanie i zaproponowanie mechanizmów oddziaływań zsyntezowanych matryc nieorganicznych na granicy faz w układach adsorpcyjnych i katalitycznych,
- weryfikacja potencjału użytkowego zsyntezowanych materiałów hybrydowych na bazie tlenków nieorganicznych (ocena zsyntezowanych układów w procesach adsorpcji oksyanionów wanadu (P2) i farmaceutyków (P5); w aspektach katalizy środowiskowej, obejmującej fotokatalityczną degradację tetracykliny (P5) oraz selektywną redukcję katalityczną tlenków azotu w układzie heterogenicznym, wspomaganą amoniakiem (P4, P6)).

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie pewnych nieścisłości czy może kwestii dyskusyjnych, których oczywiście trudno uniknąć podczas opracowywania obszernego materiału badawczego. Zadanie to zostało mi ułatwione, ponieważ oceniany cykl prac został poddany analizie przez kompetentnych ekspertów w procesie recenzji związanej z ich publikacją na łamach renomowanych czasopism naukowych. Mimo to w czasie lektury rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Eweliny Weidner nasunęły mi się drobne uwagi i pytania, które przytoczyłam poniżej i proszę o odniesienie się do nich podczas publicznej obrony.

- Jaka była powtarzalność i wydajność syntez? Nie znalazłam takich informacji.
- Autorka podaje na str. 47/48, że „ładunek powierzchni adsorbentu wyznaczono przeprowadzając analizę elektroforetycznego rozpraszania światła (ELS) pozwalającą wyznaczyć potencjał elektrokinetyczny (dzeta) badanych materiałów”. Nie jest to precyzyjne stwierdzenie ponieważ określona wartość potencjału dzeta informuje nie o ładunku powierzchniowym, ale o ładunku zgromadzonym w obrębie płaszczyzny poślizgu oddalonej od warstwy





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

powierzchniowej na pewną odległość, a będącej częścią podwójnej warstwy elektrycznej utworzonej wokół cząstek ciała stałego. Bezwzględna wartość potencjału elektrokinetycznego powiązana jest przede wszystkim z trwałością suspensji cząstek ciała stałego rozproszonych w ośrodku ciekłym.

- W celu dokładnego wyznaczenia wielkości i znaku ładunku powierzchniowego ciała stałego należałoby zastosować np. metodę miareczkowania potencjometrycznego, która daje możliwość nie tylko określenia warunków elektrostatycznych panujących w układzie adsorpcyjnym, a także wyznaczenia punktów ładunku zerowego.
- Ile stosowano powtórzeń przy pomiarach ruchliwości elektroforetycznej pojedynczej próbki? Jakie było odchylenie standardowe?
- Jak wiemy V(V) jest toksyczny. Czy istnieje możliwość ewentualnej redukcji, w warstwie adsorpcyjnej w wyniku oddziaływań grup funkcyjnych, do innej formy ale już mniej toksycznej? (Toksyczność wanadu rośnie wraz ze wzrostem stopnia utlenienia).
- Autorka precyzuje kierunki przyszłych badań, co jest bardzo istotne i cenne. Czy myślała Pani o regeneracji badanych materiałów, co może być ważnym kryterium ich praktycznego wykorzystania.
- Zaobserwowano pewną niekonsekwencję w zapisie fotokataliza czy fotokatalityczny w związku z użyciem nawiasu.

Błędy interpunkcyjne i edytorskie pojawiają się w pracy bardzo rzadko, dlatego nie wydaje się zasadne ich przytaczanie.

Powyższe uwagi, sugestie i zapytania nie umniejszają jednak wartości merytorycznej prezentowanych rezultatów oraz mojej bardzo pozytywnej oceny.

Chciałabym również szczególnie podkreślić niezwykle imponujący dorobek naukowy Doktorantki, który znacznie wykracza poza przeciętne osiągnięcia prezentowane przez





Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska
Katedra Chemii Analitycznej
Instytut Nauk Chemicznych
Wydział Chemii
Pl. M. Curie – Skłodowskiej 3/518
20-031 Lublin
Tel. 81 537 56 27
agnieszka.nosal-wiercinska@mail.umcs.pl

młodych naukowców. Pani mgr inż. Ewelina Weidner jest współautorem 10 oryginalnych publikacji naukowych, które to ukazały się w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej. Całkowita wartość współczynnika IF wynosi 51,879 a punktów P_{MEIN} = 1000. Dorobek naukowy Doktorantki stanowi także 12 prezentacji na konferencjach międzynarodowych i krajowych, w tym 2 wystąpienia ustne. Naukowy potencjał Doktorantka prezentuje również jako wykonawca w projekcie Narodowego Centrum Nauki (OPUS 15) oraz w odbytych trzech stażach w cenionych ośrodkach badawczych zarówno w kraju jak i poza jego granicami.

Reasumując, uważam, że założony przez mgr inż. Ewelinę Weidner cel badań został zrealizowany, a otrzymane wyniki poszerzają dotychczasowy stan wiedzy w dziedzinie nauk chemicznych, a w szczególności chemii i technologii materiałów. Warto podkreślić, że zaprojektowanie i wytworzenie funkcjonalnych matryc nieorganicznych do zastosowań środowiskowych zaprezentowane w niniejszej pracy, przyczynia się do rozwoju badań nad funkcjonalnymi materiałami, a także technologiami oczyszczania środowiska zgodnie z zasadami zrównoważonej chemii.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska Pani mgr inż. Eweliny Weidner spełnia kryteria określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668). Na tej podstawie wnioskuję do Wysokiej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o przyjęcie pracy i dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Agnieszka Nosal - Wiercińska