

Poznań, 23.03.2023 r.

RECENZJA**pracy doktorskiej Pani mgr inż. Eweliny WEIDNER****pt.: „Nieorganiczne matryce tlenkowe domieszkowane *in situ* jako funkcjonalne układy do zastosowań środowiskowych”****Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej**

Rozprawa doktorska mgr inż. Eweliny Weidner została zrealizowana w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem naukowym dr. hab. inż. Filipa Ciesielczyka, prof. PP. Recenzowana rozprawa ma formę spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych z listy Filadelfijskiego Instytutu Informacji Naukowej. Oparta jest na sześciu oryginalnych pracach (P1-P6), które ukazały się w latach 2019-2022 w: *Materials* (P1), *Journal of Environmental Management* (P2), *Physicochemical Problems of Mineral Processing* (P3), *Journal of Environmental Chemical Engineering* (P4), *Environmental Technology & Innovation* (P5) i *Scientific Reports* (P6). Sumaryczny współczynnik wpływu (*Impact Factor*) tych publikacji wynosi 32,502 co daje średni IF przypadający na jedną pracę 5,417. Przedstawiona do oceny dysertacja stanowi zwarte liczące 226 stron opracowanie, podzielone na kilka części i skonstruowane w taki sposób, aby spełnić wymagane przepisy. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Przedłożona do recenzji dysertacja składa się z: spisu treści, wykazu skrótów stosowanych w pracy, listy publikacji wchodzących w skład autoreferatu, streszczenia w języku angielskim oraz polskim, autoreferatu zawierającego wprowadzenie teoretyczne, cel i zakres pracy oraz opis treści dorobku naukowego będącego podstawą dysertacji, podsumowania i wniosków, bibliografii, wykazu aktywności naukowej Doktorantki, publikacji naukowych wchodzących w skład rozprawy doktorskiej oraz

oświadczeń współautorów dotyczących ich udziału w poszczególnych artykułach. Podsumowując można stwierdzić, że dokumentacja jest kompletna i nie budzi zastrzeżeń pod względem formalnym.

Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej są wieloautorskie (od 2 do 7 autorów). We wszystkich sześciu pracach mgr inż. Ewelina Weidner jest pierwszym autorem, niestety w żadnej z nich nie jest jednak wymieniana jako autor korespondencyjny. Pomimo tego, załączone oświadczenia zarówno współautorów jak i samej Doktorantki potwierdzają, że miała Ona istotny wpływ w ich przygotowaniu i opracowaniu. Należy w tym miejscu nadmienić, że każda z tych prac przeszła już zarówno formalną, jak i merytoryczną ocenę przez niezależnych, międzynarodowych ekspertów powołanych przez edytorów tychże czasopism.

Dorobek naukowy doktorantki

Jak wynika z przedłożonej dokumentacji Doktorantka jest współautorką 10 prac znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* oraz 2 komunikatów i 10 posterów na konferencjach naukowych. Brała udział w 1 projekcie naukowym OPUS 15 jako wykonawca (stypendysta doktorant). Ponadto, odbyła 3 krótkoterminowe staże naukowe – jeden krajowy w Katedrze Technologii Paliw AGH (3 miesiące) i dwa 3 miesięczne staże zagraniczne w: University of Technology Sydney w Australii i w Department of Chemistry and Biochemistry w Kent State University w USA.

Celowość podjęcia tematu badawczego

Recenzowana rozprawa dotyczy badań mających na celu zaprojektowanie funkcjonalnych matryc na bazie tlenków nieorganicznych (ZrO_2 , ZnO , TiO_2-ZrO_2 , Al_2O_3) ich funkcjonalizację wybranymi czynnikami modyfikującymi, domieszkowanie związkami wanadu i lantanu, a także potencjalne możliwości zastosowania ich w aspektach środowiskowych. Tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar chemii materiałów oraz ochrony środowiska ze szczególnym uwzględnieniem szczegółowych badań dotyczących otrzymywania, właściwości oraz potencjalnego zastosowania nieorganicznych

matryc tlenkowych w usuwaniu zanieczyszczeń zarówno z fazy ciekłej jak i gazowej i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Promotora.

Nieustanny rozwój przemysłu, a także wzrost liczby ludności powodują rosnącą emisję zanieczyszczeń uwalnianych do środowiska. Substancje organiczne, produkty farmaceutyczne i środki higieny osobistej, kationy metali ciężkich, środki powierzchniowo czynne, różnego rodzaju barwniki, biocydy, radionuklidy, tworzywa sztuczne czy nanocząsteczki to tylko część zanieczyszczeń, które przyczyniają się do degradacji ekosystemów wodnych. Z kolei emisja takich związków jak: H_2S , NO_2 czy SO_2 , które są uwalniane wraz z gazami odlotowymi, powoduje zanieczyszczenie powietrza. W celu zahamowania tych problemów, konieczne jest podjęcie odpowiednich działań, które mają chronić środowisko tym bardziej, iż normy dopuszczalnych emisji zanieczyszczeń ciągle ulegają zaostrzeniu. Z tego punktu patrzenia ważne jest nie tylko, ograniczenie ilości emisji zanieczyszczeń, ale również skuteczne i efektywne usuwanie ich ze środowiska. W związku z powyższym, bardzo ważne są badania, podczas których szuka się coraz to efektywniejszych materiałów i technologii, dzięki którym będzie można usunąć powstałe już zanieczyszczenia, nie generując kolejnych. Jedną z możliwości jest wykorzystanie różnego rodzaju adsorbentów, które skutecznie będą usuwały zarówno gazowe i jak i ciekłe zanieczyszczenia. Poszukuje się nowych materiałów o unikatowych właściwościach, które będą wyróżniały je zarówno efektywnością i selektywnością jak i właściwościami fizykochemicznymi, od już znanych i stosowanych adsorbentów. Wśród szerokiej gamy adsorbentów wyróżniamy m.in.: sita molekularne, zeolity, mezoporowate materiały krzemionkowe, żele krzemionkowe, węgle aktywne oraz materiały tlenkowe. I właśnie te ostatnie ze względu na swoje unikalne właściwości fizykochemiczne uzależnione od sposobu ich syntezy i modyfikacji oraz duże możliwości aplikacyjne w ochronie środowiska są materiałami cieszącymi się bardzo dużym zainteresowaniem wielu grup badawczych na całym świecie. Powyższe fakty potwierdzają zasadność podjętego tematu i przedstawionego w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji mgr inż. Eweliny Weidner.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Doktorantka na wstępie swojej rozprawy umieściła spis artykułów wchodzących w skład autoreferatu oraz streszczenie w języku angielskim i polskim. Następne rozdziały wraz z załączonymi oryginalnymi artykułami naukowymi stanowią zasadniczą treść rozprawy doktorskiej. Autorka swój autoreferat rozpoczęła od wprowadzenia teoretycznego uzasadniającego celowość podjętej tematyki dotyczącej materiałów tlenkowych. Przedstawiła w nim stan wiedzy dotyczący tlenkowych materiałów nieorganicznych, wybranych metod ich otrzymywania i modyfikacji oraz zastosowania w procesach usuwania zanieczyszczeń z fazy ciekłej i gazowej. Następnie przedstawiła cel rozprawy i główne zadania wykonane w ramach realizacji rozprawy. W rozdziale „Opis treści dorobku naukowego będącego podstawą dysertacji” Doktorantka skupił się na najważniejszych aspektach przedstawionych w pracach oraz istotnych wnioskach uzyskanych na podstawie przeprowadzonych badań. Pierwsza praca opublikowana w *Materials* w roku 2019 pt. „Removal of hazardous oxyanions from the environment using metal-oxide-based materials” jest artykułem przeglądowym na temat procesu adsorpcji szkodliwych oksyanionów metali na materiałach tlenkowych. Na podstawie prac opublikowanych w latach 1989-2019 Doktorantka przedstawia adsorpcję oksyanionów arsenu, wanadu, boru, wolframu i molibdenu na układach mono- i wielotlenkowych. Druga praca zatytułowana „Insight into the removal of vanadium ions from model and real wastewaters using Surface grafted zirconia-based adsorbents: batch experiments equilibrium and mechanism study” została opublikowana w roku 2022 w *Journal of Environmental Management*. W niej Doktorantka przedstawiła wynik badań dotyczących adsorpcji oksyanionów wanadu na ditlenku cyrkonu oraz układach ZrO_2 modyfikowanych in situ w procesie syntezy zol-żel bromkiem heksadecylotrimetyloamoniowym (CTAB) lub N,N-dimetylotetradecyloaminą. Trzecia praca opublikowana w czasopiśmie *Physicochemical Problems of Mineral Processing* w roku 2020 pt. „Synthesis of vanadium-enriched oxide materials via modified sol-gel route with the use of waste solutions contaminated with vanadium ions” przedstawia wyniki badań dotyczących możliwości modyfikacji metody zol-żel użytej do syntezy związków ZrO_2/V polegającej na zastąpieniu tradycyjnego promotora hydrolizy, roztworami ścieków rzeczywistych zawierających związki wanadu. Czwarta

zatytułowana „Exploiting the multifunctionality of a designed vanadium-doped ZnO hybrid for selective catalytic reduction of NO_x and electrochemical application” została opublikowana w roku 2022 w czasopiśmie *Journal of Environmental Chemical Engineering*. W tej pracy Doktorantka skupiła się na otrzymaniu funkcjonalnego i efektywnego, zarówno w katalizie jak i elektrochemii, materiału wzbogaconego wanadem. Piąta praca pt. „A comprehensive method for tetracycline removal using a lanthanum-enriched titania-zirconia oxide system with tailored physicochemical properties” została opublikowana w czasopiśmie *Environmental Technology & Innovation* w roku 2021. W pracy tej mgr inż. Ewelina Weidner przedstawiła i opisała wyniki badań nad syntezą zol-żel matrycy tlenkowej TiO₂-SiO₂ dodatkowo wzbogaconej lantanem i zastosowaniem otrzymanego materiału w kompleksowym procesie usuwania tetracykliny, łączącym adsorpcję i fotodegradację. Ostatnia szósta praca zatytułowana „Mechanochemical synthesis of alumina-based catalysts enriched with vanadia and lanthana for selective catalytic reduction of nitrogen oxides” została opublikowana w roku 2022 w czasopiśmie *Scientific Reports*. W artykule tym Doktorantka opisała syntezę mechanochemiczną matrycy na bazie tlenku glinu, wzbogacanie ich *in situ* wanadem i lantanem oraz zastosowanie w procesie indukowanej amoniakiem selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej mgr Alicji Bosackiej zaliczam przede wszystkim:

1. Wykazanie i udowodnienie, skuteczności przeprowadzonych modyfikacji na wprowadzenie lub wbudowanie na powierzchnię lub w strukturę otrzymanych materiałów tlenkowych domieszki (m.in. wbudowanie związków lantanu poprzez zastosowanie odpowiedniego prekursora czy też wprowadzenie wanadu w strukturę matrycy nieorganicznych poprzez zastosowanie różnych metod np. syntezy zol-żel lub miękkiego odwzorowania).
2. Wykazanie i potwierdzenie wpływu procesu funkcjonalizacji/domieszkowania na właściwości fizykochemiczne i aplikacyjne wytwarzanych materiałów.

3. Poszerzenie wiedzy na temat mechanizmów oddziaływań na granicy faz w układach adsorpcyjnych i katalitycznych z zastosowaniem otrzymanych matryc nieorganicznych.

Uwagi do merytorycznej strony rozprawy doktorskiej

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań, niejasności i błędów czy też fragmentów polemicznych. W treści rozprawy doktorskiej można się doszukać elementów budzących pewne wątpliwości lub niedosyt informacji, należy jednak dodać, iż jest ich niewiele i nie zmniejszają wartości i istoty prezentowanych wyników oraz mojej pozytywnej oceny recenzowanej pracy. Ponadto, należy przypomnieć, iż wszystkie publikacje stanowiące podstawę przedstawionej do recenzji dysertacji zostały już poddane wnikliwym recenzjom merytorycznym i opublikowane w prestiżowych czasopismach dotyczących przedstawionego tematu. Pomimo tego pozwalam sobie na sformułowanie trzech pytań, które nasunęły mi się podczas czytania pracy:

1. Z jakiego równania korzystano wyznaczając potencjał dzeta na podstawie zmierzonej ruchliwości elektroforetycznej? Wartość pH_{pzc} (punkt ładunku zerowego) dla wielu ciał stałych różni się znacząco od pH_{iep} (punktu izoelektrycznego). Może być to spowodowane zanieczyszczeniami lub wynikać np. z rozmiarów porów?
2. Jaki był powód wyboru HNO_3 jako odczynnika? Czy próbowano zastosować inne?
3. Pomiary wykonano w dosyć szerokim zakresie pH. Czy badane tlenki i ich komponenty nie uległy rozpuszczeniu, szczególnie tlenek cynku?

Uwagi końcowe

Uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Eweliny Wiedner jest dziełem o istotnych walorach zarówno poznawczych jak i aplikacyjnych. Po zapoznaniu się z treścią rozprawy twierdzę, że zgromadzenie bogatego materiału doświadczalnego wymagało dużego nakładu pracy. Z materiału zawartego w rozprawie wynika, że prace prowadzone były

konsekwentnie i obejmowały wiele etapów. Z całym przekonaniem mogę stwierdzić, że przeprowadzone i przedstawione w dysertacji badania poszerzają wiedzę w zakresie badań nad otrzymywaniem, charakterystyką i zastosowaniem nieorganicznych matryc tlenkowych w szeroko pojętej ochronie środowiska. Cel pracy został osiągnięty i praca posiada elementy nowości.

Wniosek końcowy

Uznając walory merytoryczne ocenianej rozprawy, jako spełniające formalne i zwyczajowe wymagania stawiane dysertacjom doktorskim stwierdzam, że w moim przekonaniu rozprawa doktorska mgr inż. Eweliny Weidner spełnia warunki ujęte w art. 13 pkt.1 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789), jak również stosowne zapisy ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2018r. poz. 1668). Wnioskuje zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr inż. Eweliny Weidner do dalszych etapów przewodu doktorskiego celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych w dyscyplinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dziedzinie nauki chemiczne.



Prof. dr hab. Robert Pietrzak