



Poznań, 20.06.2013

**RECENZJA  
PRACY DOKTORSKIEJ**

**mgr Lilli Fijołek**

pt.

**„OZONOWANIE KATALITYCZNE – WPLYW ZANIECZYSZCZEŃ  
KATALIZATORÓW NA ICH AKTYWNOŚĆ KATALITYCZNA”**

Recenzowana praca doktorska została wykonana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Jacka Nawrockiego w Zakładzie Technologii Uzdatniania Wody Wydziału Chemii UAM w Poznaniu i lokuje się w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Promotora pracy. Zgodnie z tytułem pracy Autorka zajmuje się analizą wpływu zanieczyszczeń mineralnych tlenku glinu i katalizatorów węglowych w procesie ozonowania związków organicznych w wodzie.

Praca doktorska Pani Lilli Fijołek jest zawarta na 116 stronach. Wstęp i część literaturowa, poprzedzona abstraktem w języku polskim i angielskim obejmuje 45 stron, opis metodyki pracy 10 stron, opis wyników, dyskusja i wnioski zajmują kolejne 45 stron. Literatura obejmuje 159 pozycji. Na koniec Autorka podaje swój dorobek naukowy, na który składają się dwie prace związane z rozprawą doktorską, jedna przyjęta do druku, a druga w recenzjach (szkoda, że nie napisano do jakich czasopism wysłano te prace) oraz trzy prace dotyczące ozonowania katalitycznego.

*CZĘŚĆ LITERATUROWA*

Ozonowanie jest stosowane w technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków przy wykorzystaniu procesów katalitycznych zarówno w układzie homogenicznym jak i heterogenicznym. Ze względu na możliwość wielokrotnego używania tego samego katalizatora heterogenicznego w procesie ozonowania, w opracowaniu efektywnych katalizatorów tego procesu nacisk jest skierowany na ciała stałe występujące w roli katalizatorów i wypierające katalizatory homogeniczne. To jest przyczyną wielu publikacji jakie pojawiają się na temat katalizatorów stosowanych w procesie ozonowania wody.

Autorka recenzowanej pracy podjęła się ambitnego zadania. Przeanalizowała bardzo szczegółowo dostępne w literaturze światowej publikacje na temat katalizatorów

heterogenicznych stosowanych w ozonowaniu, a w szczególności sposób zajęła się węglami aktywnymi i tlenkiem glinu. Dokonała głębokiej i krytycznej analizy porównawczej prezentowanych w pracach wyników badań wskazując na odmienne rezultaty prezentowane dla tego samego katalizatora i tych samych procesów ozonowania. **Co najważniejsze, dociekała i ostatecznie zidentyfikowała najbardziej prawdopodobne przyczyny takiego zjawiska sprzeczności w wynikach pochodzących z różnych grup badawczych i ostatecznie podjęła się zadania eksperymentalnego udowodnienia i usystematyzowania czynników wpływających na uzyskanie prawidłowych lub nieprawidłowych (wynikających z artefaktów) wyników badań.** Cel jej pracy jest właśnie w tym zawarty.

Muszę przyznać, że niezmiernie rzadko zdarzało mi się recenzować prace, w których doktorant/ka dokonuje tak głębokiej i krytycznej analizy inspirującej do podjęcia określonych badań eksperymentalnych. **Tu należy się Doktorantce ogromna pochwała, bowiem w ten sposób wykazała swoją dojrzałość naukową młodego badacza.** W tym kontekście fakt, że część literaturowa recenzowanej pracy stanowi ok. połowę całości dysertacji (standardowo jest to 1/3) nie stanowi błędu czy nieprawidłowości, bowiem w postaci krytycznej analizy, część literaturowa jest znaczącym elementem badawczym.

Doktorantka analizowała różne parametry procesu katalitycznego ozonowania wody zawierającej zanieczyszczenia związkami organicznymi. Należą do nich: kontrola pH, zastosowanie buforu, objętość wody, ilość katalizatora, oczyszczanie katalizatora, rodzaj ozonowanego związku. Bardzo przydatne są zestawienia tabelaryczne tych parametrów pochodzących z różnych artykułów, trzynastu w przypadku tlenku glinu i pięćdziesięciu, w przypadku węgla aktywnych.

W analizie literatury punkt ciężkości Autorka skierowała na pomiar (lub jego brak) pH wody przed, w trakcie i po procesie ozonowania oraz roli pH w śledzeniu mechanizmu reakcji ozonowania. Istotnym elementem było rozważanie rozpadu ozonu pod wpływem działania katalizatora w odniesieniu do pH. W pewnym momencie w swoich konkluzjach poszła nieco za daleko. Na stronie 18 przy analizie pracy [49] stwierdza, że skoro autorzy wykazują brak adsorpcji związku organicznego na tlenku glinu i brak dekompozycji ozonu, to nie może przebiegać proces katalityczny, bo takowy wymaga chemisorpcji przynajmniej jednego reagenta. To prawda, że bez chemisorpcji proces katalityczny nie ma miejsca, ale brak rozpadu ozonu nie jest wskaźnikiem braku chemisorpcji ozonu. Ozon może się chemisorbować asocjacyjnie, na co zresztą wskazuje dyskusja na str. 28 (dotyczy pracy [77]), gdzie Autorka pisze o mechanizmie Langmuira – Hinchelwooda, pomimo że ozon nie uległ rozpadowi.

Podsumowując ocenę części literaturowej stwierdzam, iż jest ona wysokiej jakości opracowaniem naukowym, a Doktorantka wykazała w niej, że zdobyła kompetencje badacza naukowego, bowiem wnikliwie analizuje dane literaturowe, potrafi kojarzyć fakty, logicznie je wiązać i wyciągać wnioski.

### *CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA*

Myślą przewodnią w podejmowanych pracach eksperymentalnych było to, że głęboka analiza wpływu pH na efektywność procesu ozonowania pozwoli na weryfikację proponowanego w literaturze mechanizmu reakcji. Celem zatem było zbadanie wpływu zanieczyszczeń najczęściej stosowanych katalizatorów (tlenku glinu i węgla) na zmianę pH roztworu i przez to na zmianę efektywności procesu ozonowania. Do zrealizowania tego celu Doktorantka podeszła bardzo solidnie. Przeprowadziła dokładne oczyszczenie tlenku glinu i siedmiu rodzajów węgla stosowanych w badaniach. Zbadała procesy rozkładu ozonu i zdefiniowała czynniki, które na ten rozkład wpływają. Przeprowadziła także procesy adsorpcji NMO, oraz kwasu bursztynowego jako reprezentanta związków organicznych stanowiących zanieczyszczenia wody. Oznaczyła kwasowość i zasadowość katalizatorów oraz wyznaczyła dla katalizatorów punkt zerowy powierzchni ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ). Przeprowadzona charakterystyka posłużyła do badania wpływu różnych czynników na przebieg procesu ozonowania.

Do badań zastosowano wspomniane już węgle (komercyjne, 7 rodzajów różniących się strukturą i teksturą), tlenek glinu (komercyjny o charakterze zasadowym) oraz tlenek glinu, na który naniesiono węgiel metodą impregnacji. Ten ostatni katalizator Doktorantka przygotowała sama na bazie komercyjnego  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Autorka pracy prezentując i dyskutując wyniki badań własnych wytyka, i słusznie, autorom innych prac błędy i zaniechania w zakresie braku kontroli pH na wszystkich etapach procesu ozonowania, braku oczyszczania katalizatorów, co prowadzi do zmiany pH w trakcie procesu ozonowania wskutek wymywania zanieczyszczeń (szczególnie alkalicznych) w trakcie prowadzenia reakcji. **Bardzo ciekawym wnioskiem wynikającym z jej badań jest udowodnienie, że czysty (bardzo dokładnie oczyszczony) komercyjny tlenek glinu nie jest katalizatorem procesu ozonowania związków organicznych.** Można by rzec, że skoro zanieczyszczony tlenek glinu jest aktywny w omawianym procesie, to warto takowy stosować. Jednak Autorka słusznie wskazuje na fakt, że taki zanieczyszczony materiał może być użyty tylko jednokrotnie, bowiem po wymyciu zanieczyszczeń przy ponownym użyciu nie jest aktywny. Doktorantka prawidłowo konkluduje, że to nie katalityczna aktywność zanieczyszczonego tlenku glinu decyduje o szybkości procesu ozonowania, tylko zanieczyszczenia alkaliczne, które zostały wymyte do wody przyspieszają proces rozkładu



ozonu powodując wzrost pH. Oznacza to, że ozonowanie zachodzi w układzie homogenicznym (we wodzie) a nie na granicy faz. Zastosowanie oczyszczonego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nie skutkuje rozkładem ozonu. Jednakże pomimo braku rozkładu ozonu reakcja katalityczna przebiega, z czego Autorka wyciąga wniosek, że nie rozpad ozonu, ale adsorpcja związku organicznego wydaje się determinować szybkość reakcji.

Bardzo ciekawym spostrzeżeniem jest fakt, że zastosowanie buforu w procesie ozonowania nie zawsze zapewnia stałą wartość pH. Jedną z przyczyn jest adsorpcja buforu w porach katalizatora, co Doktorantka udowodniła w badaniach aktywności węgla.

Stosowane w recenzowanej pracy doktorskiej węgle aktywne charakteryzują się nie tylko różną porowatością i powierzchnią właściwą, ale też różną zawartością, zarówno ilościową jak i jakościową, zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia węgla Autorka podzieliła na dwie grupy: zanieczyszczenia alkaliczne podnoszące pH, co przyczynia się do zwiększonego stopnia rozkładu ozonu oraz zanieczyszczenia metalami wielowartościowymi prowadzące do wzrostu aktywności katalitycznej szczególnie w niskich pH. Ze względu na wymywanie zanieczyszczeń z węgla podczas procesu ozonowania ich ponowne użycie skutkuje mniejszą efektywnością ozonowania. Pani Fijolek udowodniła także, że zanieczyszczenia katalizatorów wpływają na wyniki oznaczeń wartości  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ .

**Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej zaliczam udowodnienie eksperymentalne i wskazanie, gdzie tkwią przyczyny sprzecznych wyników badań procesu katalitycznego ozonowania opisanych w literaturze światowej.** Zamieszczone w pracy wnioski są swoistym przewodnikiem dla eksperymentatorów zajmujących się nie tylko procesem ozonowania, ale także innymi reakcjami katalitycznymi, w których stały katalizator pracuje w warunkach obecności wody.

Pomimo, że recenzowana praca bardzo skrupulatnie opisuje obserwowane zjawiska, a Autorka wyciąga trafne konkluzje, to jednak nie uniknęła pewnego zawężenia pola widzenia czynników wpływających na proces katalityczny. W przypadku węgla moje zastrzeżenie budzi pominięcie wielkości powierzchni właściwej i porowatości węgla przedstawionych w tabeli 23 (różnych w zależności od rodzaju węgla) w rozważaniach wpływu na aktywność katalityczną. Najwyższą aktywność wykazują węgle o najwyższej powierzchni właściwej, która w katalizie heterogenicznej odgrywa bardzo istotną rolę. To prawda, że te węgle zawierają największą ilość zanieczyszczeń i to z tym faktem wiąże Autorka ich najwyższą aktywność, ale szkoda, że pominięła w rozważaniach wpływ różnic w powierzchniach właściwych na efektywność procesu. Należy pamiętać, że większa powierzchnia oznacza potencjalnie więcej centrów aktywnych przypadających na daną naważkę katalizatora.



W odniesieniu do tlenku glinu niedociągnięciem jest brak dyskusji ewentualnego wpływu HCl stosowanego przy oczyszczaniu katalizatora i do regulacji pH wody na modyfikację właściwości powierzchniowych. HCl jest znanym modyfikatorem tlenku glinu, a jony chlorkowe, pomimo wielokrotnego przemywania wodą, mogą silnie zakotwiczyć się na powierzchni. Czy Doktorantka analizowała zawartość jonów chlorkowych po oczyszczaniu katalizatora i po jego użyciu w procesie ozonowania?

Kolejne moje zastrzeżenie dotyczy modyfikacji tlenku glinu roztworem sacharozy bez systematycznego mieszania, np. na wyparce próżniowej (typowa procedura impregnacji), a z zastosowaniem mieszanie od czasu do czasu. Zastosowana przez Doktorantkę procedura może prowadzić do niejednorodnego naniesienia węgla na powierzchnię tlenku glinu.

Ostatnia uwaga dotyczy podpisu pod rysunkami 19 – 21: „zdolność tlenku do rozpadu ozonu”. Jest to niefortunne sformułowanie. Lepsze byłoby np. „zdolność tlenku do przyspieszenia rozkładu ozonu”. Błędów literowych lub opuszczonych słów znalazłam niewiele i nie będę ich wymieniać.

#### *PODSUMOWANIE RECENZJI*

Jest oczywiste, że praca doktorska często nie wyjaśnia wszystkich aspektów i nie odpowiada na wszystkie pytania. Moje uwagi dotyczące niedociągnięć mają wskazać na dodatkowe elementy, które warto rozważyć. Jestem jednak przekonana co do słuszności wniosków wyciągniętych przez Doktorantkę. Należy podkreślić, że praca doktorska mgr Fijołek w dużym stopniu porządkuje wiedzę na temat procesu katalitycznego ozonowania, a jej największym walorem jest wskazanie na ważne czynniki wpływające na efektywność procesu i jego mechanizm. Stanowi ona także rodzaj przewodnika dla tych, którzy zajmują się nie tylko ozonowaniem katalitycznym, ale procesami katalitycznymi zachodzącymi w układach roztwory wodne – ciała stałe.

Podsumowując ocenę pracy doktorskiej mgr Lilli Fijołek stwierdzam, że spełnia ona warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Recenzowana rozprawa reprezentuje wysoki poziom naukowy, zawiera elementy nowości naukowej, jest napisana poprawnym językiem i świadczy o tym, że Doktorantka posiada wiedzę i umiejętności, którymi powinien charakteryzować się doktor. Wobec powyższego wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

  
Prof. dr hab. Maria Ziólek