

Prof. dr hab. inż. Antoni W. Morawski
Profesor zwyczajny ZUT
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny,
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska,
ul. Pułaskiego 10
70-322 Szczecin
Dziedzina: „Nauki techniczne”
Dyscyplina: „Technologia chemiczna”
Specjalności: „Technologia i inżynieria środowiska”;
Technologia Wody, Kataliza i katalizatory

Szczecin, 16.06.2013

**Recenzja
Pracy doktorskiej pt.**

***"Ozonowanie katalityczne – wpływ zanieczyszczeń katalizatorów na ich
aktywność katalityczną"***

**wykonanej przez mgr Lillę Fijołek
pod kierunkiem
Prof. dr hab. Jacka Nawrockiego**

Uwagi formalne

Niniejszą recenzję wykonałem stosownie do uchwały Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A.Mickiewicza w Poznaniu z dnia 24 maja 2013. Maszynopis pracy składa się z 116 stron, w tym 48 przeglądu literaturowego. Część doświadczalna opisana jest na 54 stronach. Resztę stanowią spis publikacji i wykaz stosowanych skrótów oraz spis literatury (159 pozycji).

Ocena pracy

Stosowanie ozonu jest jedną z najbardziej przyjaznych metod utleniania zanieczyszczeń wody, ścieków i powietrza, bowiem można tak dobrać parametry procesu aby osiągnąć końcową mineralizację przy dużym ograniczeniu obecności

produktów pośrednich. Dlatego ozon ma przewagę nad przykładowo chlorowaniem, gdzie tworzenie chloropochodnych organicznych, zwłaszcza tzw. THM-ów, nawet przy niewielkich zawartościach substancji organicznych w chlorowanym środowisku, jest dużym problemem. Cechą charakterystyczną ozonu jest niestabilność i rozkład do rodników hydroksylowych, zależny od środowiska, tzn. głównie od odczynu wody, temperatury i składu chemicznego wody (np. metale- katalizują rozkład a węglany i wodorowęglany inhibują rozkład).

Doktorantka w pracy podjęła się badań ciągle atrakcyjnego ozonowania katalitycznego, w którym oczekuje się katalitycznego wpływu katalizatora heterogenicznego, w Jej przypadku tlenków glinu i węgla aktywnych, na efekty zaawansowanego utleniania wybranych zanieczyszczeń wody. Praca wykonana była pod kierunkiem Prof. dr hab. Jacka Nawrockiego uznanego specjalisty międzynarodowego w badaniach tego procesu.

Część literaturowa stanowi pogłębione studia literaturowe prac oryginalnych publikowanych w najlepszych i odpowiednich do tematyki czasopismach międzynarodowych. Przegląd literatury ma charakter bardzo krytyczny, zarówno dla ozonowania katalitycznego w fazie homogenicznej jak heterogenicznej, Doktorantka ukazała wielu wyników wzajemnie się wykluczających. Często różne warunki prowadzenia badań uniemożliwiały wręcz porównanie wyników między laboratoriami. Udowodniła nawet, że w niektórych pracach nie uzyskano efektów katalitycznych. Przedstawiony przegląd literatury, po pewnym uporządkowaniu, mógłby być dobrym materiałem do napisania publikacji w czasopiśmie o szerszej cyrkulacji.

Najbardziej wartościowe są wnioski z literatury. Autorka zwróciła uwagę na następujące fakty:

1) Istotna jest poprawność przygotowania katalizatora i dochodzenie do jego stabilności.

2) Kluczowym czynnikiem w przebiegu reakcji jest kontrola odczynu pH praktycznie przez cały proces, bowiem zauważone zmiany były istotne.

3) Większość autorów stosowała nadmiarowe masy katalizatorów w porównaniu do stężeń zanieczyszczeń oraz pomijano zjawiska adsorpcji zanieczyszczeń na katalizatorze.

4) W omawianych pracach badano tylko początkową aktywność, nie stosowano wielokrotnego recyklingu katalizatora.

W podsumowaniu Doktorantka stwierdziła, że w/w kontrowersje literaturowe wymagają badań i wyjaśnienia, zwłaszcza niestabilność składu katalizatora i zawarte w nim zanieczyszczenia oraz wpływ pH.

Powyżej podane kontrowersyjne powody są uzasadnioną i wystarczającą motywacją do podjęcia badań, a dodatkowo tematyka katalitycznego ozonowania lokuje się w tematach nowych i atrakcyjnych pod względem aplikacyjnym.

Uwagi szczegółowe do części literaturowej, stanowiące raczej pytanie do Doktorantki:

1) Czy w literaturze podejmowany jest tzw. efekt synergii ozonowania i katalizatora?

2) Czy w literaturze podejmowany był wpływ pH na dysocjację usuwanych zanieczyszczeń?

3) Czy w literaturze określano postęp reakcji poprzez oznaczanie zawartości węgla nieorganicznego wynikającego z zależności $TOC = TC - IC$ (Total Organic Carbon = Total Carbon - Inorganic Carbon)?

Cel pracy został zdefiniowany poprawnie. Zdecydowano się na wybór 3 tlenków glinu, 7 różnych węgli aktywnych oraz kompozyt węgiel/ Al_2O_3 , uzyskany prze karbonizację sacharozy z tlenkiem glinu. Szczególną uwagę przyłożono do przygotowania katalizatorów do badań. Katalizatory z tlenków glinu były uprzednio starannie przemywane w kwasie i wodzie wysokiej czystości lub poddawane ekstrakcji w aparacie Soxhleta. Katalizatory węglowe ekstrahowano w kwasie solnym pod chłodnicą zwrotną.

Do charakteryzacji właściwości katalizatorów i oceny postępu reakcji stosowano bardzo zaawansowane i odpowiednie metody:

- chromatografię jonową (Chromatograf Waters 2690 z detektorem UV-Vis)
- spektrofotometrię UV-Vis (HACH DR/4000U oraz HACH DR/2010)

- analizę węgla organicznego (analizator 1030 IO Analytical)
- pomiar powierzchni właściwej metodą BET (Quanta chrome Autosorb iQ)
- analizę elementarną (EA Vario EL III)
- analizę składu fazowego (Bruker, AXS D8 Advance)
- analizę jakościową i ilościową składu (Varian ICP-OES Vista-MPX)

Oprócz w/w zaawansowanych metod analitycznych używano klasycznych metod analitycznych (oznaczanie zawartości ozonu, oznaczanie kwasowości i zasadowości węgla) oraz aparatury do testowania aktywności z własną wytwornicą ozonu. Warto zaznaczyć też opanowanie nieprostej metody wyznaczania punktu zerowego ładunku powierzchni (pH_{PZC}).

W części doświadczalnej przedstawiono bardzo szeroki zakres systematycznych badań, które opisano szczegółowo. Wskazuje to na stopień zaangażowania wykonawcy badań. Liczba przygotowanych próbek jest imponująca, zwraca uwagę prawidłowe planowanie rodzaju próbek i planowanie eksperymentów. Dyskusja wyników jest poprawna a wnioski uzasadnione. O ich znaczeniu niech zaświadczy fakt, że publikacja na ich bazie została zaakceptowana do druku w czasopiśmie „Appl. Catalysis B: Environmental”, które posiada IF ok 6. Doktorantka ma też współdziałać w innych publikacjach z ozonowania katalitycznego, które ukazały w dobrych czasopismach: „J. Hazardous Materials”, i „Ochrona Środowiska”.

Za najbardziej wartościowe w przedstawionej rozprawie uznaję :

1) Ustalenie roli zanieczyszczeń oraz pH w katalitycznym ozonowaniu katalitycznym z udziałem tlenku glinu oraz węgla.

2) Dokonanie obserwacji(str. 74), że dobrze oczyszczony katalizator z tlenku glinu wykazuje aktywność katalityczną, mimo braku zdolności do powodowania rozpadu ozonu (brak adsorpcji ozonu), co sugeruje mechanizm interakcji ozonu z zaadsorbowanym NMO bez udziału rodników hydroksylowych.

3) Potwierdzenie faktu, że stosowanie buforów nie zawsze gwarantuje stabilność pH roztworu.

4) Doświadczalne udowodnienie stabilności aktywności w wielu cyklach pracy.

Uwagi szczegółowe do części doświadczalnej:

- 1) str. 59, tabela 6 – wniosek z tabeli o nieznacznych zmianach wartości pH_{PZC} nie dotyczy tlenku glinu CDO.
- 2) Str. 60, Rys. 10 – wniosek o najszybszym rozpadzie ozonu powinien być odniesiony do powierzchni właściwej.
- 3) Str. 63, Rys 14 – Niejasny podpis pod rysunkiem.
- 4) Drobne uchybienia stylistyczne tekstu lub literowe zaznaczono w maszynopiśmie do wiadomości Doktoranta.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedstawione powyżej uwagi nie podważają wysokiej oceny pracy, a stanowią raczej pytania do dyskusji podczas publicznej obrony lub są natury edytorskiej.

Stwierdzam, że przedłożona praca doktorska pt. "*Ozonowanie katalityczne - wpływ zanieczyszczeń katalizatorów na ich aktywność katalityczną*" spełnia wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o tytule w zakresie sztuki – Dz.U. Nr 65, poz. 595 z późn. zm., Dz.U. z 2005 r, nr 164 poz. 1365, Dz.U. z 2011 r., nr 84, poz. 455. **Wobec powyższego wnoszę dopuszczenie mgr Lilli Fijołek do publicznej obrony pracy doktorskiej celem uzyskania stopnia naukowego doktora nauk chemicznych.**

Dodatkowo, po uwzględnieniu wyników badań, jakości pracy doktorskiej oraz przedstawionego dorobku naukowego w postaci współautorstwa w publikacjach w uznanych czasopismach międzynarodowych, składam wniosek o wyróżnienie przedstawionej pracy doktorskiej.

L. Słowicki