

Dr hab. Elzbieta Regulska
Wydział Farmacji
Uniwersytet Kastylia-La Mancha (UCLM)

Albacete, 2026.08.02

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr Elvany Cako

pt. *“Hybrydowe fotokatalizatory na bazie g-C₃N₄ do degradacji zanieczyszczeń farmaceutycznych”*

(promotor: Prof. dr hab. Anna Zielińska-Jurek)

Pani magister Elvana Cako za cel swojej pracy doktorskiej obrała opracowanie i zbadanie wielofunkcyjnych hybrydowych fotokatalizatorów na bazie g-C₃N₄ i zastosowanie ich do degradacji mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych w środowisku wodnym.

Praca doktorska została wykonana pod kierunkiem Prof. dr. hab. Anny Zielińskiej-Jurek. Rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim. Składa się z sześciu rozdziałów. Zawiera także abstrakt w języku angielskim i polskim, deklaracje współautorów publikacji, w których doktorantka była autorką, oraz listę tych publikacji. Całość liczy 189 stron.

Pierwszy rozdział stanowi wstęp. Pani mgr Cako opisuje w nim globalny problem zanieczyszczeń wód, omawia zaawansowane metody oczyszczania wód z mikrozanieczyszczeń, ze szczególnym uwzględnieniem katalizy heterogenicznej i jej połączenia z zewnętrznym polem magnetycznym. Doktorantka opisuje wprowadzenie dyrektywy Unii Europejskiej 2024/3019, która nakłada obowiązek stosowania tzw. czwartego etapu oczyszczania ścieków. Jednak proponowane metody fizyczne, takie jak adsorpcja i odwrócona osmoza, są problematyczne i w dłuższej perspektywie nieefektywne. Spośród metod zaawansowanego utleniania (AOPs), traktowanie zanieczyszczonej wody ozonem, czy nadtlaniem wodoru w praktyce jest także problematyczne. W tym momencie doktorantka przedstawia fotokatalizę heterogeniczną jako najbardziej obiecujące podejście do oczyszczania ścieków na czwartym etapie.

Dalej moją uwagę zwraca tytuł podrozdziału 2.1, który brzmi „Połączenie katalizy heterogenicznej z zaawansowanymi metodami utleniania”, podczas gdy kataliza

heterogeniczna sama w sobie należy do takich metod. W tym podrozdziale znajdujemy przykłady połączenia katalizatorów stałych z użyciem ozonu, ultradźwięków, czy metod elektrochemicznych. Dowiadujemy się w tym miejscu także, w jaki sposób można aktywować jon peroksodisiarczany do rodnika siarczanowego (np. poprzez materiały węglowe, czy promieniowanie UV). W kolejnym podrozdziale (2.3) opisano połączenie fotokatalizy heterogenicznej z zewnętrznym polem magnetycznym. Co ciekawe, uwaga nie została położona na zalety praktyczne (katalizatory magnetyczne są łatwiejsze w separacji), lecz na to, iż zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego może zniwelować rekombinację fotowytworzonych nośników ładunku oraz wpłynąć na ich przemieszczanie poprzez efekt polaryzacji spinu. Podrozdział 3 opisuje wykorzystanie materiałów węglowych w zaawansowanych procesach utleniania (AOPs) do degradacji mikrozanieczyszczeń. Tutaj doktorantka koncentruje się na domieszkowaniu grafitowego azotku węgla (3.1), tworzeniu heterozłączy (3.2), modyfikacji g-C₃N₄ ferrytami spinelowymi (3.3) oraz funkcjonalizacji jego powierzchni (3.4). Rozdział pierwszy kończy się podsumowaniem i spisem literatury. W tym rozdziale zabrakło mi opisu, bądź wprowadzenia do zagadnienia sfrustrowanych par Lewisa (FLP). Ten koncept jest znany przede wszystkim z chemii organicznej. W kontekście fotokatalizatorów heterogenicznych zdecydowanie mniej. Termin FLP pojawia się po raz pierwszy w celach pracy, ale wcześniej nie był nawet wspomniany. W mojej ocenie przegląd literatury zgromadzony w rozdziale I., poza powyższym wyjątkiem, stanowi kompletny zbiór informacji wyjaśniający podjęte dalej cele badawcze, wykorzystaną metodologię oraz wagę podejmowanego problemu naukowego.

W drugim rozdziale, doktorantka przedstawia obszar badań, cele i metodologię. W tym miejscu streszcza również zawartość rozprawy (*Thesis content*). Kolejne trzy rozdziały (III-V) to przedruki artykułów naukowych, w których Doktorantka jest współautorem. Są to trzy prace eksperymentalne. Prace te zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach naukowych: *Separation and Purification Technology* (IF=9.1), *ACS Omega* (IF=5.2), *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* (IF=4.2). Pani mgr Cecko jest także współautorem pracy przeglądowej w *Water Resources and Industry* (IF=8.7). Należy podkreślić, iż doktorantka jest autorem korespondencyjnych we wszystkich czterech pracach. Świadczy to o Jej znaczącym udziale w tych artykułach. Ostatni rozdział VI stanowi opis badań dotyczących funkcjonalizacji powierzchni i inżynierii defektów w heterostrukturze typu

sfrustrowanych par Lewisa, zbudowanej z hydroksylovanego grafitowego azotku węgla g- $C_3N_4(OH)$ oraz wodorotlenku tlenku cynku z wakancjami tlenowymi $ZnO(OH)-Vo$.

Swojej oceny przedstawionej rozprawy dokonuję w trzech kategoriach: komentarze ogólne, drobne usterki oraz pytania do Doktorantki.

Komentarze:

1. W rozdziale II, przy opisie analizy potencjału zeta zabrakło informacji, pod jakim kątem padało światło w trakcie pomiarów, czy było to 173° , 90° czy 13° ? Ten parametr może wpływać na ostateczne wyniki, stąd też powinien być umieszczony w opisie metody badawczej.
2. Publikacje umieszczone w rozdziałach: III-V zawierają suplementy/materiały uzupełniające. Te dokumenty są integralną częścią publikacji. Suplementy publikacji zawartych w rozdziałach IV i V zostały umieszczone w rozprawie doktorskiej, jednak zabrakło suplementu publikacji z rozdziału III.
3. Warto zauważyć, iż Doktorantka brała udział w dwóch stażach naukowych (informacja ze strony 189). Jednak, aby odpowiednio docenić tę aktywność, brakuje informacji o czasie trwania każdej z nich.

Drobne usterki:

DOI publikacji umieszczonej w rozdziale IV to:
<https://doi.org/10.1016/j.wri.2024.100241>, a nie: „<https://doi.org/10.1016/j.wri.2024.10024>”.

Sposób omówienia wyników oraz ich podsumowanie nie budzi żadnych zastrzeżeń. Lektura pracy zainspirowała mnie jednak do kilku pytań, które zamieszczam poniżej, prosząc Doktorantkę o ustosunkowanie się do nich.

Pytania:

1. W rozdziale pierwszym omawia Pani problem obecności karbamazepiny, acetaminofenu i ibuprofenu w wodach powierzchniowych, morskich, ściekach, wodzie pitnej oraz w wodzie gruntowej. Przedstawia Pani listę krajów, w których stężenia ww. farmaceutyków stwarzają ryzyko środowiskowe ($RQ > 1$). Wśród tych krajów znajdują się Wielka Brytania, Szwajcaria, Polska, Francja i Dania. Czy Pani zdaniem są to kraje, w których zanieczyszczenie tymi farmaceutykami jest rzeczywiście najwyższe? Czy są też

- inne czynniki decydujące o tym, że akurat w tych krajach notowane są najwyższe zawartości karbamazepiny, acetaminofenu i ibuprofenu?
2. Optymalny rozkład badanych przez doktorantkę zanieczyszczeń został osiągnięty przy stężeniu katalizatora na poziomie 1 g/L. Proszę Doktorantkę o ustosunkowanie się, czy są to wysokie, niskie, czy też przeciętne wartości.
 3. Doktorantka zidentyfikowała główne produkty rozkładu badanych zanieczyszczeń. W przypadku karbamazepiny były to hydroksykarmamazepina i dioksokarmamazepina, w przypadku acetamidu – produkty o m/z 300.7, 167.5 i 167.5, zaś w przypadku ibuprofenu – produkty o m/z 221, 269, 177 i 134. Doktorantka dokonała oceny toksyczności produktów rozkładu ibuprofenu przy użyciu modelowania ECOSAR. Czy Doktorantka przeprowadziła podobne modelowanie dla produktów rozkładu karbamazepiny oraz acetamidu? Ewentualnie, czy Doktorantka posiada wiedzę, czy związki te są mniej/bardziej toksyczne niż pierwotne zanieczyszczenie? Jaki eksperyment Doktorantka mogłaby zaproponować, aby ocenić toksyczność produktów rozkładu laboratoryjnie?

Podsumowując, chciałabym podkreślić szeroki zakres wykonanych przez Doktorantkę badań obejmujących syntezę i charakterystykę fizykochemiczną fotokatalizatorów, ocenę aktywności fotokatalitycznej, zbadanie mechanizmu aktywności fotokatalitycznej i identyfikację produktów rozkładu. Doktorantka osiągnęła cel pracy doktorskiej: opracowała i zbadała wielofunkcyjne hybrydowe fotokatalizatory na bazie g-C₃N₄ przeznaczone do degradacji mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych w środowisku wodnym, a także potwierdziła sformułowane hipotezy badawcze.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, iż rozprawa doktorska Pani Elvany Cako spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2022 r. poz. 574 z późn. zm.). **Zwracam się z wnioskiem do Wysokiej Rady Dyscypliny Wydziału Chemii Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie Pani mgr. Elvany Cako do dalszych etapów postępowania w związku z nadaniem stopnia doktora.**

dr hab. Elżbieta Regulska