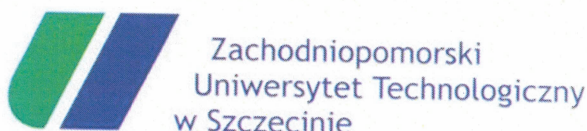


Szczecin, dnia 20 lipca 2026 roku



Prof. dr hab. inż. Zofia Lendzion-Bieluń
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Elvany Cako

pt.: „Hybrydowe fotokatalizatory na bazie g-C₃N₄ do degradacji zanieczyszczeń farmaceutycznych” wykonanej w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej

promotor: prof. dr hab. inż. Anna Zielińska-Jurek

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy opracowania i charakterystyki zaawansowanych materiałów fotokatalitycznych opartych na grafitowym azotku węgla (g-C₃N₄) oraz ich zastosowania w degradacji farmaceutycznych mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym.

Ekosystemy wodne odgrywają fundamentalną rolę w podtrzymywaniu życia na Ziemi, stanowiąc nie tylko źródło wody pitnej, ale również podstawę funkcjonowania wielu procesów przyrodniczych i gospodarczych. Współczesne zagrożenia związane z antropogenicznym zanieczyszczeniem wód, w tym obecnością farmaceutyków, sprawiają jednak, że działania prewencyjne nie są wystarczające do zapewnienia odpowiedniej jakości zasobów wodnych. Tematyka pracy jest zatem aktualna i wpisuje się w dynamicznie rozwijający się obszar badań nad nowoczesnymi technologiami oczyszczania wód, w szczególności z wykorzystaniem procesów zaawansowanego utleniania (AOP), które są uznawane za jedne z najbardziej perspektywicznych metod eliminacji mikrozanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego.

Rozprawa została przygotowana w języku angielskim zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim, spis używanych w rozprawie skrótów i ich rozwinięcia. Uwaga, dwa różne skróty mają to samo rozwinięcie: „SR-AOP-Persulfate based advanced oxidation processes; PS-AOP-Persulfate based advanced oxidation processes”

Przyjęty przez Autorkę układ rozprawy ma charakter mieszany (hybrydowy), łącząc elementy klasycznej pracy doktorskiej – obejmujące przegląd literatury, cele i metodykę badań – z publikacyjną prezentacją wyników badań własnych. Taka forma jest zgodna z art. 187 ust. 3 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, który dopuszcza zarówno monografię naukową, jak i zbiór powiązanych tematycznie publikacji naukowych stanowiących rozprawę doktorską.

W Rozdziale I Autorka przedstawiła aktualny stan wiedzy dotyczący problemu zanieczyszczenia wód mikrozanieczyszczeniami, ze szczególnym uwzględnieniem procesów zaawansowanego utleniania, fotokatalizy oraz materiałów opartych na grafitowym azotku węgla stosowanych w usuwaniu farmaceutyków ze środowiska wodnego. Rozdział ten stanowi solidne wprowadzenie do dalszych badań własnych i kończy się podsumowaniem oraz wykazem cytowanej literatury. Zapoznając się z częścią literaturową pracy nasunęło mi się kilka uwag:

1. Praca przedstawia szeroki przegląd literatury, jednak w części podsumowującej można byłoby rozważyć mocniejsze zaakcentowanie aspektów porównawczych i krytycznych. Szczególnie wartościowe byłoby zestawienie efektywności omawianych procesów AOP, porównanie różnych podejść do modyfikacji g-C₃N₄ oraz odniesienie uzyskiwanych efektów do potencjalnych zastosowań praktycznych. Taką analizę można byłoby zilustrować na przykładzie usuwania wybranego związku farmaceutycznego, np. karbamazepiny.
2. Na rysunku 2 przedstawiono wyniki monitoringu stężeń farmaceutyków w wodach powierzchniowych, wodach morskich, ściekach po oczyszczaniu biologicznym (WWTP), wodzie przeznaczonej do spożycia oraz wodach gruntowych na obszarze krajów Unii Europejskiej. Zwraca uwagę brak jednolitości w sposobie prezentacji danych liczbowych, które podano z różną liczbą miejsc znaczących. Proszę o wyjaśnienie, z czego wynika przyjęta dokładność prezentowanych wartości. Czy jest ona związana z granicami oznaczalności i czułości wykorzystywanych metod analitycznych, czy też stanowi efekt uśredniania danych pochodzących z różnych źródeł literaturowych?

3. W opisie klasyfikacji toksyczności (strona 15 i 16) farmaceutyków i ich pochodnych w stosunku do organizmów żyjących w środowisku wodnym, w mojej ocenie, brakuje informacji o jednostkach, w jakich wyrażane są wartości wskaźników LC50, EC50 i ChV. Podanie samych zakresów liczbowych ($>10^2$, 10^2-10^1 , 10^1-10^0 , $\leq 10^0$) bez określenia, czy dotyczą one mg/dm^3 czy innych jednostek, utrudnia interpretację wyników oraz porównanie ich z danymi literaturowymi. Oczywiście można przypuszczać, że są to jednostki powszechnie stosowane i zrozumiałe dla specjalistów zajmujących się oceną ekotoksyczności, jednak rozprawa doktorska powinna być napisana w sposób możliwie najbardziej jednoznaczny i dostępny także dla czytelników spoza wąskiej specjalizacji. Z tego względu wskazane byłoby doprecyzowanie tej informacji w tekście.
4. Na str. 32 Doktorantka pisze: „Wprowadzenie tlenku żelaza(II,III) Fe_2O_3 do g- C_3N_4 doprowadziło do skutecznego utworzenia heterokompozytu o zwiększonej absorpcji światła widzialnego, poprawionej separacji nośników ładunku oraz zwiększonej możliwości ponownego wykorzystania do sześciu kolejnych cykli [104].” W przedstawionym fragmencie występuje nieścisłość terminologiczna – Fe_2O_3 zostało błędnie określone jako tlenek żelaza(II,III), podczas gdy odpowiada on tlenkowi żelaza(III). Tlenek żelaza(II,III) ma wzór Fe_3O_4 .

Kolejny rozdział pracy przedstawia zakres badań, cele badawcze rozprawy oraz przyjętą metodologię badawczą. Zakres badań został jasno określony i koncentruje się na opracowaniu nowych materiałów fotokatalitycznych, opartych na grafitowym azotku węgla (g- C_3N_4), przeznaczonych do usuwania farmaceutyków ze środowiska wodnego. Na uwagę zasługuje logiczne powiązanie celu głównego z postawionymi hipotezami badawczymi. Autorka zaproponowała kompleksowe podejście obejmujące trzy strategie modyfikacji materiału: domieszkowanie niemetaliczne, tworzenie heterozłączy oraz funkcjonalizację chemiczną. Sześć sformułowanych hipotez badawczych tworzy spójny ciąg badawczy, prowadzący od modyfikacji struktury g- C_3N_4 i poprawy jego właściwości optoelektronicznych, poprzez konstrukcję zaawansowanych heterostruktur i układów magnetycznych, aż do opracowania materiałów typu FLP (frustrated Lewis pair) oraz ich integracji z procesami aktywacji nadsiarczanów. Szczególnie wartościowe jest uwzględnienie aspektów aplikacyjnych, takich jak możliwość odzysku fotokatalizatora za pomocą pola magnetycznego oraz zwiększenie jego stabilności i możliwości wielokrotnego wykorzystania.

Po zdefiniowaniu celów badawczych Autorka przedstawiła przejrzysty i logicznie uporządkowany plan realizacji badań, zilustrowany schematycznie na rysunku 9. Plan ten umożliwia śledzenie kolejnych etapów prac oraz ocenę stopnia realizacji postawionych hipotez badawczych.

Metodologia badań została opracowana bardzo kompleksowo i obejmuje:

- zaawansowane metody syntezy materiałów (kalcynacja, metody hydrotermalne, liofilizacja),
- szeroki wachlarz technik charakterystyki (XRD, BET, UV-Vis, FTIR, XRF, Raman, XPS, TEM/SEM, PL),
- badania elektrochemiczne i optyczne,
- badania aktywności fotokatalitycznej,
- modelowanie numeryczne oraz obliczenia DFT.

Uważam, że przedstawiona metodologia badań jest adekwatna do założonych celów i umożliwia wszechstronną ocenę wpływu poszczególnych modyfikacji na aktywność fotokatalityczną materiałów. Pozytywnie należy ocenić również fakt, że oprócz zwiększenia efektywności degradacji mikrozanieczyszczeń uwzględniono mechanistyczne aspekty procesów związane z separacją nośników ładunku, generowaniem reaktywnych form tlenu oraz aktywacją utleniaczy. Tak szerokie podejście należy ocenić bardzo pozytywnie, gdyż umożliwia ono wieloaspektową analizę badanych układów.

Uwagi dotyczące tej części rozprawy:

1. W akapicie opisującym zastosowanie techniki WDXRF do analizy P i S w grafitowym azotku $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Autorka odnosi się do normy PN-EN 15308:2010, jednak norma ta nie dotyczy metodyki badań tą techniką. Cytowana norma dotyczy oznaczania polichlorowanych bifenyli (PCB) metodami chromatografii gazowej. Bardzo proszę o podanie właściwej normy.
2. W podpunkcie 2.3 podano, że „próbki pobierano w odstępach czasowych wynoszących -30, 0, 15, 30, 60 oraz 120 min”. Wydaje się, że podane wartości odnoszą się raczej do punktów czasowych poboru próbek niż do odstępów czasowych pomiędzy kolejnymi pomiarami. Warto rozważyć doprecyzowanie tego sformułowania.
3. Wpływ procesów PS-AOP badano z wykorzystaniem dwóch różnych aktywatorów: nadsiarczuanu (PDS) dla układu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/(\text{P,S})\text{-g-C}_3\text{N}_4/2\text{DTiO}_2$ oraz nadtlenomonosiarczuanu (PMS) dla układu $\text{ZnO(OH)-V}_0\text{/g-C}_3\text{N}_4(\text{OH})$. Proszę o uzasadnienie wyboru odmiennych utleniaczy dla poszczególnych układów badawczych. Czy decyzja ta wynikała z właściwości otrzymanych fotokatalizatorów,

wyników badań wstępnych czy przesłanek literaturowych? Zastosowanie różnych aktywatorów może utrudniać bezpośrednie porównanie efektywności poszczególnych materiałów oraz ocenę wpływu samej struktury fotokatalizatora na przebieg procesu.

4. We wzorze 2 str.65 służącym do obliczania indeksu synergii brak wyjaśnienia znaczenia zastosowanych symboli. Chociaż można domyślać się, że k oznacza stałą szybkości reakcji, dla zachowania przejrzystości i jednoznaczności opisu wszystkie wielkości występujące we wzorze powinny zostać zdefiniowane w tekście.
5. Opis procedury oznaczania wymytego żelaza wymaga doprecyzowania. Zgodnie z dokumentacją producenta test Hach LCK 521 wykorzystuje metodę z 1,10-fenantroliną, natomiast w pracy podano reakcję z ferrozyną. Metoda z ferrozyną jest powszechnie stosowaną metodą oznaczania Fe(II) i może być wykorzystywana do oznaczania żelaza w roztworach wodnych. Jednak problem nie polega na tym, czy można użyć ferrozyny, lecz na tym, czy użyto jej w teście LCK 521.

Rozdział ten kończy się punktem 3 w którym Autorka streszcza część eksperymentalną rozprawy zawartą w Rozdziałach 3,4 i 5. Jest forma przewodnika do trzech oryginalnych publikacji naukowych odnoszących się do postawionych problemów badawczych. Prace te zostały opublikowane w czasopismach indeksowanych w bazie JCR, o łącznym współczynniku wpływu (IF) wynoszącym 17,2. We wszystkich publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem publikacji, a przedstawione oświadczenia współautorów potwierdzają jej wiodący udział w realizacji badań oraz opracowaniu wyników.

Rozdział 3 stanowi publikacja pt. „Heterojunction of (P, S) co-doped g-C₃N₄ and 2D TiO₂ for improved carbamazepine and acetaminophen photocatalytic degradation”, opublikowana w 2023 r. w czasopiśmie Separation and Purification Technology. Praca poświęcona jest syntezie i charakterystyce heterokompozytów (P,S)-g-C₃N₄/TiO₂ przeznaczonych do fotokatalitycznej degradacji farmaceutyków pod wpływem promieniowania słonecznego. Wykazano, że współdomieszkowanie g-C₃N₄ fosforem i siarką oraz utworzenie heterozłącza z nanowarstwowymi strukturami TiO₂ prowadzi do poprawy absorpcji światła, efektywniejszej separacji nośników ładunku oraz zwiększenia aktywności fotokatalitycznej. Badania strukturalne i spektroskopowe potwierdziły otrzymanie założonych materiałów, natomiast analizy PL i EIS wskazały na usprawniony transfer ładunku w heterostrukturze. Najlepszy otrzymany kompozyt umożliwił całkowitą degradację karbamazepiny w ciągu 30 min oraz

paracetamolu w 60 min. Analiza mechanizmu procesu z wykorzystaniem technik LC-MS oraz obliczeń DFT pozwoliła na identyfikację produktów pośrednich i zaproponowanie ścieżek degradacji badanych związków, co w mojej ocenie jest bardzo cenne. Na szczególne podkreślenie zasługuje również fakt, że zaproponowany heterokompozyt oparty na TiO_2 i (P,S)- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ został otrzymany z wykorzystaniem stosunkowo prostych i potencjalnie skalowalnych metod syntezy oraz wykazał wysoką aktywność, stabilność.

Rozdział 4 stanowi publikacja pt. „Dual approach for effective photodegradation and mineralization of carbamazepine using a ternary $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/(\text{P,S})\text{-g-C}_3\text{N}_4/\text{two-dimensional TiO}_2$ composite”, opublikowana w 2026 r. w czasopiśmie ACS Omega.

Praca dotyczy opracowania heterokompozytu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/(\text{P,S})\text{-g-C}_3\text{N}_4/2\text{D TiO}_2$ przeznaczonego do fotokatalitycznej degradacji karbamazepiny. Kompozyt ten, ze względu na właściwości magnetyczne można w stosunkowo łatwy sposób usunąć po procesie. Wykazano, że połączenie ferrytu cynku, współdomieszkowanego $\text{g-C}_3\text{N}_4$ oraz nanowarstwowego TiO_2 poprawia absorpcję promieniowania UV-Vis, usprawnia separację nośników ładunku oraz umożliwia łatwy odzysk fotokatalizatora za pomocą pola magnetycznego. Najwyższą aktywność wykazał kompozyt zawierający 10% TiO_2 .

Dodatkowe zastosowanie nadsiarczanu znacząco zwiększyło efektywność procesu, pozwalając na usunięcie 99,5% karbamazepiny w ciągu 15 minut oraz osiągnięcie 74% mineralizacji. Badania mechanizmu wskazały istotną rolę rodników hydroksylowych, siarczanowych i ponadtlenkowych. Fotokatalizator zachował wysoką stabilność i możliwość wielokrotnego wykorzystania, co wraz z łatwym odzyskiem materiału podkreśla jego potencjał aplikacyjny w oczyszczaniu wód z trwałych zanieczyszczeń farmaceutycznych.

Rozdział 5 stanowi publikacja pt. „Comparison of ibuprofen photodegradation by persulfate-assisted and magnetic field-assisted photocatalysis processes”, opublikowana w 2026 r. w czasopiśmie Chemical Engineering and Processing – Process Intensification.

Rozdział ten poświęcony jest porównaniu dwóch metod intensyfikacji procesu fotokatalitycznej degradacji ibuprofenu: wspomagania nadsiarczanem oraz zastosowania zewnętrznego pola magnetycznego. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem heterokompozytu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/(\text{P,S})\text{-g-C}_3\text{N}_4/2\text{D TiO}_2$, którego właściwości strukturalne, optyczne i magnetyczne potwierdzono szeregiem metod charakterystyki fizykochemicznej. Wykazano, że utworzenie heterozłącza prowadzi do poprawy absorpcji promieniowania UV-Vis oraz ograniczenia rekombinacji nośników ładunku.

Otrzymany heterokompozyt umożliwił całkowitą degradację ibuprofenu w ciągu 60 minut, osiągając wyższą skuteczność niż jego pojedyncze składniki. Zastosowanie nadsiarczanu dodatkowo przyspieszyło proces, prowadząc do całkowitej degradacji związku w 30 minut oraz zwiększenia stopnia mineralizacji do 66%. Wykazano, że główną rolę odgrywają rodniki siarczanowe, hydroksylowe i ponadtlenkowe. Z kolei zastosowanie pola magnetycznego poprawiło kinetykę procesu poprzez usprawnienie separacji nośników ładunku, jednak efekt ten był słabszy niż w przypadku aktywacji nadsiarczanem.

Przeprowadzona analiza porównawcza pozwoliła wykazać zalety i ograniczenia obu strategii intensyfikacji procesu. Opracowany heterokompozyt charakteryzował się wysoką aktywnością, możliwością odzysku z wykorzystaniem właściwości magnetycznych oraz potencjałem zastosowania w efektywnym usuwaniu trwałych zanieczyszczeń farmaceutycznych z wód.

Rozdział 6 poświęcono opracowaniu nowego typu heterostruktury fotokatalitycznej o charakterze frustrated Lewis pairs (FLP), zbudowanej z hydroksylovanego grafitowego azotku węgla $g-C_3N_4(OH)$ oraz hydroksytlenek cynku zawierającego wakancje tlenowe $ZnO(OH)-V_o$. Doktorantka zaproponowała innowacyjne podejście do separacji nośników ładunku, oparte nie na klasycznym dopasowaniu pasm energetycznych, lecz na oddziaływaniach elektrostatycznych pomiędzy centrami kwasowymi i zasadowymi Lewisa.

Badania strukturalne, spektroskopowe i elektrochemiczne potwierdziły skuteczną funkcjonalizację powierzchni oraz utworzenie heterostruktury FLP. Wykazano, że hydroksylacja $g-C_3N_4$ oraz wprowadzenie wakancji tlenowych do $ZnO(OH)$ poprawiają absorpcję światła, ułatwiają transport ładunku i ograniczają rekombinację par elektron–dziura. Obliczenia DFT potwierdziły istnienie silnych oddziaływań międzyfazowych oraz powstanie wewnętrznego pola elektrycznego odpowiedzialnego za efektywną separację nośników ładunku.

Opracowany materiał wykazał bardzo wysoką aktywność w fotokatalitycznej degradacji karbamazepiny, umożliwiając jej całkowite usunięcie w ciągu 60 minut. Dodatkowe zastosowanie nadtlenomonosiarczanu (PMS) skróciło czas całkowitej degradacji do 30 minut. Badania mechanizmu wykazały istotny udział rodników hydroksylowych, siarczanowych oraz ponadtlenkowych. Otrzymany układ charakteryzował się również dobrą stabilnością i możliwością wielokrotnego wykorzystania bez istotnej utraty aktywności.

Przedstawione wyniki potwierdzają, że racjonalna funkcjonalizacja powierzchni połączona z inżynierią defektów może prowadzić do powstania nowej klasy heterostruktur FLP o wysokiej aktywności fotokatalitycznej, stanowiących obiecującą alternatywę dla konwencjonalnych

heterozłaczy półprzewodnikowych w procesach usuwania trwałych zanieczyszczeń farmaceutycznych z wód.

Podsumowanie. Rozdziały 3–6 przedstawiają spójny cykl badań poświęconych projektowaniu nowoczesnych materiałów fotokatalitycznych przeznaczonych do usuwania farmaceutyków z wód. Doktorantka wykazała, że odpowiednie modyfikacje g-C₃N₄, tworzenie heterozłaczy z nanostrukturalnym TiO₂ oraz wprowadzenie ferrytu cynku ZnFe₂O₄ prowadzą do poprawy absorpcji światła, efektywniejszej separacji nośników ładunku i wzrostu aktywności fotokatalitycznej.

Szczególnie wartościowe są badania nad materiałami magnetycznymi umożliwiającymi łatwy odzysk fotokatalizatora oraz porównanie różnych metod intensyfikacji procesu, takich jak aktywacja nadsiarczaniem i zastosowanie pola magnetycznego. Na uwagę zasługuje również nowatorska koncepcja heterostruktury typu FLP, w której separacja ładunku zachodzi dzięki oddziaływaniom kwas–zasada Lewisa, a nie klasycznemu dopasowaniu pasm energetycznych. Uzyskane materiały charakteryzowały się wysoką skutecznością degradacji i mineralizacji farmaceutyków, dobrą stabilnością oraz możliwością wielokrotnego wykorzystania. Wyniki badań stanowią wartościowy wkład w rozwój fotokatalizy środowiskowej i wskazują na potencjał praktycznego zastosowania opracowanych układów w procesach oczyszczania wód. W podsumowaniu przedstawiono zalety wszystkich zastosowanych strategii modyfikacji materiałów, jednak nie wskazano jednoznacznie, która z nich miała największy wpływ na poprawę aktywności fotokatalitycznej. Warto byłoby podjąć próbę porównania efektywności domieszkowania, tworzenia heterozłaczy, wprowadzenia składnika magnetycznego oraz koncepcji FLP i wskazać, która z tych strategii okazała się najkorzystniejsza oraz jakie czynniki mechanistyczne o tym decydowały. Takie syntetyczne zestawienie ułatwiłoby ocenę rzeczywistego wkładu poszczególnych modyfikacji w obserwowany wzrost aktywności fotokatalitycznej.

Pytania do Doktorantki

1. Która z zastosowanych strategii modyfikacji materiałów (domieszkowanie, tworzenie heterozłaczy, wprowadzenie składnika magnetycznego czy koncepcja FLP) miała największy wpływ na poprawę aktywności fotokatalitycznej i dlaczego?
2. Jakie są możliwości skalowania syntezy opracowanych materiałów oraz ich wdrożenia w rzeczywistych układach oczyszczania ścieków?
3. Czy zidentyfikowane produkty pośrednie degradacji farmaceutyków zostały ocenione pod kątem ich toksyczności środowiskowej i jakie wnioski wynikają z tej analizy?

Przedstawione uwagi mają charakter dyskusyjny i w żaden sposób nie umniejszają wysokiej wartości naukowej rozprawy, która stanowi oryginalne i wartościowe osiągnięcie badawcze w obszarze fotokatalitycznego usuwania mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych ze środowiska wodnego.

Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska stanowi wartościowe opracowanie naukowe o wysokim poziomie merytorycznym i istotnym znaczeniu poznawczym. Praca potwierdza umiejętność prowadzenia przez mgr inż. Elvane Cako samodzielnych badań naukowych, interpretacji wyników oraz ich publikacji w renomowanych czasopismach.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Elvany Cako pt. „Hybrydowe fotokatalizatory na bazie g-C₃N₄ do degradacji zanieczyszczeń farmaceutycznych” spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2024 poz. 1571 z późn. zm.). Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Elvany Cako do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

