

Poznań, 21.02.2025 r.

Dr hab. inż. Zbysław Dymaczewski, prof.PP
Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Politechniki Poznańskiej

R E C E N Z J A

ROZPRAWY DOKTORSKIEJ mgr inż. Sylwestra Łońskiego

pt. „Dekoloryzacja roztworów wodnych barwników z wykorzystaniem metod utleniania chemicznego”

Recenzowana rozprawa doktorska została wykonana w Katedrze Inżynierii Wody i Ścieków Politechniki Śląskiej. Promotorem pracy jest prof. dr hab. inż. Krzysztof Barbusiński, a promotorem pomocniczym dr inż. Maciej Thomas.

PODSTAWA FORMALNA RECENZJI

Recenzję opracowano na podstawie zlecenia Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej, prof. dr hab. Krzysztofa Labusa (Pismo RIE-BD.512.46.2024 z dnia 19.11.2024, Umowa UMC/4410/2024 z dnia 06.11.2024) oraz obowiązujących przepisów.

CHARAKTERYSTYKA ROZPRAWY

Recenzowana praca p.t. „Dekoloryzacja roztworów wodnych barwników z wykorzystaniem metod utleniania chemicznego” dotyczy zagadnienia usuwania barwy z roztworów wód zużytych zawierających barwniki. Doktorant skupił się głównie na poprawie efektywności chemicznego utleniania metodą foto-Fentona, z wykorzystaniem różnych nowatorskich materiałów katalitycznych.

Przedłożona do recenzji rozprawa została przygotowana w formie monotematycznego cyklu pięciu publikacji naukowych w języku angielskim, poprzedzonych syntetycznym opracowaniem – omówieniem porządkującym koncepcję doktoratu i zakres dokonań Autora

oraz zawierającym istotne elementy, na które nie ma miejsca w publikacjach opisujących wyniki badań.

Opracowanie zawiera 28 ponumerowanych stron, i zostało podzielone na 12 punktów (Przedmowa, Streszczenie, Wprowadzenie, Część teoretyczna, Tezy pracy, Cele pracy, Materiały i metody, Taśmy amorficzne jako przykład przyszłych badań, Dyskusja wyników, Wnioski, Kierunki dalszych badań, Bibliografia) oraz załączniki z artykułami wchodzącymi w skład cyklu.

Przedmowa obejmuje wykaz publikacji wchodzących w skład cyklu wraz z krótkim opisem ich treści i szczegółowym przedstawieniem roli Doktoranta.

We **Wprowadzeniu** przedstawiono krótko historię stosowania barwników oraz zasygnalizowano problematykę związaną z ich szkodliwością oraz oczyszczaniem ścieków z ich domieszką.

Część teoretyczna zawiera podstawowe informacje na temat budowy trzech barwników wykorzystanych w badaniach, źródła barwników w ściekach oraz krótką charakterystykę różnych metod usuwania barwników z roztworów wodnych.

W kolejnym punkcie Autor przedstawił dwie **Tezy pracy**:

- Nanocząstki ferrytu (Fe_3O_4), stopy o wysokiej entropii, kwazikryształy i taśmy amorficzne mogą być wykorzystane jako katalizatory, stanowiące alternatywne źródło jonów żelaza w reakcji Foto-Fenton stosowanej w celu efektywnej dekoloryzacji barwnych roztworów wodnych.
- Nadwęglan sodu może stanowić alternatywne źródło nadtlenu wodoru w reakcji Foto-Fentona stosowanej w celu efektywnej dekoloryzacji barwnych roztworów wodnych.

Cele pracy. Jako główny cel pracy wskazano zaproponowanie modyfikacji reakcji Fentona w celu zbadania ich wpływu na efektywność procesu dekoloryzacji roztworów wodnych barwników. W punkcie tym Autor podkreślił, że istotą proponowanych modyfikacji reakcji foto-Fentona było założenie, że może ona przebiegać przy neutralnym odczynie bez zmniejszenia efektywności procesu dekoloryzacji.

Materiały i metody. Doktorant podzielił tę część opracowania na cztery podpunkty. W pierwszym został podany opis eksperymentu, w tym stanowisko badawcze, natomiast trzy pozostałe odnoszą się do wyników uzyskanych dla poszczególnych katalizatorów (nanocząstki ferrytu, stopy o wysokiej entropii, kwazikryształy).

Taśmy amorficzne jako przykład przyszłych badań. W tym punkcie Autor zawarł wstępne wyniki (jeszcze nie publikowane) swoich badań nad kolejną grupą materiałów katalitycznych dla reakcji Fentona – taśm amorficznych $\text{Fe}_{86-x}\text{Cu}_x\text{B}_{14}$ o różnej zawartości miedzi (od 0 do 1%) oraz wpływ pH procesu na efektywność dekoloryzacji.

Kolejny punkt to **Dyskusja wyników**, w którym Doktorant w bardzo skrótowy sposób sygnalizuje najważniejsze osiągnięcia.

Wnioski. Autor w tym punkcie przedstawił sześć wniosków podsumowujących wyniki uzyskane w badaniach. Zostały one podzielone na wnioski dotyczące wykorzystania nowatorskich materiałów katalitycznych (cztery wnioski) oraz wnioski dotyczące nadwęglanu sodu jako alternatywnego utleniacza (dwa wnioski).

Kierunki dalszych badań. Doktorant wskazuje kolejne materiały katalityczne, takie jak Ferrocen, nanokompozyty żelazowo-grafenowe oraz materiały żelazowo-azotkowe a także

łączenie procesów katalitycznego utleniania z innymi metodami oczyszczania ścieków zawierających barwniki jako kierunek dalszych prac badawczych.

Bibliografia składa się z 31 pozycji, na które Autor powołuje się w opracowaniu.

Na końcu pracy zamieszczono pięć załączników, które zawierają poszczególne artykuły monotematycznego cyklu publikacji, wydane w latach 2019 – 2023 i oznaczone symbolami od A(I) do A(V):

- Radoń A., Łoński S., Warski T., Bibilas R., Tański T., Dudziak M., Łukowiec D. (2019). Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes. *Applied Surface Science*, vol. 471, 1, pp. 1018-1025. **A(I)**
- Radoń A., Łoński S., Kądziołka-Gaweł M., Gębara P., Lis M., Łukowiec D., Babilas R. (2020). Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilisation and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 607, 20, 125466. **A(II)**
- Łoński W., Spilka M., Kądziołka-Gaweł M., Gębara P., Radoń A., Warski T., Łoński S., Barbusiński K., Młynarek-Żak K., Bibilas R. (2023). Microstructure, magnetic properties, corrosion resistance and catalytic activity of dual-phase AlCoNiFeTi and AlCoNiFeTiSi high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 934, 10, 167827. **A(III)**
- Łoński S., Łukowiec D., Barbusiński K., Babilas R., Szela B., Radoń A. (2023). Flower-like magnetite nanoparticles with unfunctionalized Surface as an efficient catalyst in photo-Fenton degradation of chemical dyes. *Applied Surface Science*, vol. 638, 30, 158127. **A(IV)**
- Łoński S., Łoński W., Babilas R., Barbusiński K. (2023). Photocatalytic Decolourization of Rhodamine B by Modified Photo-Fenton Process with Quasicrystals – Preliminary Research. *Architecture, Civil Engineering, Environment*, vol. 16, 2. **A(V)**.

Wymieniony wyżej cykl publikacji obejmuje cztery artykuły w czasopismach wydawnictwa Elsevier oraz jeden w czasopiśmie Politechniki Śląskiej ACEE. Wszystkie czasopisma posiadają IF (od 0,5 do 6,3) oraz punkty MNiSW (od 70 do 140). W dwóch ostatnich artykułach Doktorant jest pierwszym autorem. Treść artykułów jest podporządkowana udowodnieniu postawionych tez badawczych. W artykułach A(I), A(II) i A(IV) przedstawiono wyniki badań dekoloryzacji z wykorzystaniem nanocząstek, w artykule A(III) z wykorzystaniem stopów o wysokiej entropii a w artykule A(V) z wykorzystaniem kwazikryształów. Ponadto, w artykułach A(III) – A(V) zaprezentowano wpływ zastąpienia nadtlenu wodoru nadwęglanem sodu. Wg informacji dotyczących roli Doktoranta w badaniach oraz przygotowaniu publikacji, które zostały zamieszczone w przedmowie, oraz wg informacji podanych w trzech z artykułów, był on przede wszystkim odpowiedzialny za zaprojektowanie, przygotowanie i przeprowadzenie eksperymentów badawczych, przegląd literatury oraz współudział w opracowaniu i interpretacji wyników. Biorąc powyższe pod uwagę mogę stwierdzić, że ogólny udział pana mgr inż. Sylwestra Łońskiego w przedłożonym do recenzji cyklu publikacji był znaczący i może być uznany jako wystarczający by cykl ten wraz z syntetycznym omówieniem stanowił jego rozprawę doktorską.

OCENA MERYTORYCZNA ROZPRAWY

Praca doktorska mgr inż. Sylwestra Łońskiego jest wynikiem przeprowadzonych studiów literaturowych oraz starannie zaplanowanych i zrealizowanych badań doświadczalnych mających za zadanie osiągnięcie założonych celów i potwierdzenie postawionych tez.

Ścieki powstające w wyniku działalności różnych gałęzi przemysłu stosujących barwniki, w szczególności przemysłu tekstylnego, charakteryzują się występowaniem w nich substancji barwnych, które z reguły są odporne na biodegradację i wymagają specjalnych metod ich usuwania. Ponieważ odprowadzanie do środowiska ścieków zawierających barwniki wiąże się z zagrożeniem dla naturalnych ekosystemów wodnych, tematyka ta jest przedmiotem badań naukowych od wielu lat, a rezultaty tych badań są często wykorzystywane w gospodarce. Jedną z metod radzenia sobie z trudnymi zanieczyszczeniami przemysłowymi w ściekach (np. leki i ich metabolity, WWA czy barwniki) jest wykorzystanie chemicznego utleniania tych związków z wykorzystaniem różnych modyfikacji reakcji Fentona. Studiując literaturę przedmiotu można znaleźć wiele publikacji prezentujących wyniki badań naukowców z różnych części świata. Pomimo tego, poszukiwanie nowych, lepszych materiałów katalitycznych, zwiększenie efektywności degradacji zanieczyszczeń lub obniżenie kosztów prowadzenia procesu ma wciąż dużą wartość zarówno naukową jak i aplikacyjną. Dlatego wybór tematu, którego realizacja przyczynia się do poszerzenia wiedzy na temat rozkładu barwników w roztworach wodnych z wykorzystaniem procesów pogłębionego utleniania chemicznego uważam za zasadny, ciekawy pod względem poznawczym jak również aktualny pod względem praktycznym. Również określenie głównego celu badań jako propozycję modyfikacji reakcji Fentona poprzez zastosowanie nowych materiałów katalitycznych uważam za w pełni uzasadnione.

Realizację badań, podporządkowaną udowodnieniu postawionych hipotez badawczych Doktorant przedstawił w uznanych czasopismach naukowych w postaci wieloautorskich artykułów. Początkowo jego udział polegał przede wszystkim na przeglądzie literatury, opracowaniu stanowiska badawczego, wykonaniu eksperymentów i współudziale w interpretacji, natomiast w ostatnich publikacjach jest pierwszym autorem, współuczestniczył w powstaniu koncepcji badań, interpretacji i pisaniu zasadniczej części manuskryptu oraz wykonywał zaplanowane eksperymenty badawcze. Choć jego rola we wszystkich publikacjach była istotna, można zauważyć wyraźny rozwój naukowy w miarę zaawansowania pracy nad rozprawą i wzrost udziału w powstających kolejnych pracach.

Analizując poszczególne publikacje, na uznanie zasługują bardzo skrupulatne studia literaturowe, odzwierciedlone liczbą pozycji w wykazach bibliografii, odpowiednio 60 (A(I)), 39 (A(II)), 87 (A(III)), 55 (A(V)) i 30 (A(V)). Chociaż specyfika artykułu naukowego, który nie jest artykułem przeglądowym, nie pozwala na zbyt obszerne rozwijanie części teoretycznej, Doktorant przedstawił w nich najważniejsze informacje wynikające z publikacji innych naukowców. Dlatego uważam, że wykazał się on dobrą umiejętnością korzystania z literatury o zasięgu międzynarodowym.

Sposób prowadzenia badań i dobór odpowiedniej metodyki został dobrze zaprezentowany w poszczególnych artykułach. Charakteryzowanie wytworzonych

i wykorzystanych w badaniach materiałów katalitycznych było prowadzone z wykorzystaniem zaawansowanych technik analizy instrumentalnej takich jak mikroskopia elektronowa i dyfrakcja rentgenowska a efektywność dekoloryzacji badanych roztworów była analizowana z wykorzystaniem wysokiej klasy spektrofotometrów. Dobór metod badawczych i aparatury, które zostały opisane w poszczególnych publikacjach uważam za właściwy i adekwatny do realizowanych zadań, a uzyskane przy ich zastosowaniu wyniki za rzetelne i wartościowe.

Pozytywnie oceniam przedstawioną kolejność realizacji badań. Na początku Doktorant przedstawił wstępne wyniki badań dekoloryzacji dla trzech różnych barwników oraz uzasadnił wybór rodaminy B do dalszych eksperymentów (A(I)). W artykule tym został też podany sposób syntezy katalizatora w postaci nanocząstek ferrytu (Fe_3O_4) oraz wyniki badania jego charakterystyki. W kolejnym artykule (A(II)) kontynuowany był temat nanocząstek ferrytu. Autor skupia się na ich aktywacji kwasem malonowym i wyjaśnia prawdopodobną przyczynę mniejszej skuteczności dekoloryzacji rodaminy B w reakcji Fentona katalizowanej zmodyfikowanymi nanocząstkami. W publikacji A(III) Doktorant zajął się kolejną grupą katalizatorów – stopami o wysokiej entropii. Zaprezentowana została charakterystyka struktury i istotne właściwości dwóch stopów: AlCoNiFeTi i AlCoNiFeTiSi oraz ich efektywność w usuwaniu rodaminy B. W publikacji A(IV) Doktorant powraca do badań z wykorzystaniem nanocząstek ferrytu, jednak są one rozszerzone o alternatywne do nadtlenku wodoru źródło rodników hydroksylowych – nadwęglan sodu. Ostatni artykuł A(V) przedstawia wyniki wstępnych badań Autora rozprawy nad wykorzystaniem kwazikryształów jako katalizatora w procesie dekoloryzacji rodaminy B dla różnych warunków prowadzenia procesu.

Wszystkie zamieszczone w publikacjach A(I) – A(V) omówienia wyników i interpretacje uważam za stojące na wysokim poziomie naukowym.

Dodatkowo, w syntetycznym omówieniu poprzedzającym artykuły A(I) – A(V) Doktorant zamieścił niepublikowane jeszcze wyniki wstępnych badań nad wykorzystaniem taśm amorficznych z różną domieszką miedzi jako katalizatorem dla zmodyfikowanej reakcji Fentona przy dekoloryzacji barwnych roztworów wodnych.

Zamieszczone w końcowej części omówienia wnioski trafnie podsumowują i uogólniają uzyskane przez Autora wyniki opisane w poszczególnych publikacjach.

Analizując zakres badań i przedstawione wyniki stwierdzam, że pan mgr inż. Sylwester Łoński podszedł do tematu ambitnie i w pełni zrealizował postawione cele oraz udowodnił obie postawione tezy badawcze.

Do najistotniejszych osiągnięć pracy zaliczam przede wszystkim wyniki uzyskane w celu udowodnienia tezy pracy:

- Wykazanie wysokiej efektywności dekoloryzacji barwnych roztworów wodnych przy użyciu pogłębionego chemicznego utleniania z wykorzystaniem nowoczesnych materiałów katalitycznych: nanocząstek ferrytu, stopów o wysokiej entropii i kwazikryształów.
- Wykazanie w badaniach przydatności nadwęglanu sodu jako alternatywnego dla nadtlenku wodoru źródła rodników hydroksylowych w zmodyfikowanej reakcji foto-Fentona wspomaganą nowoczesnymi katalizatorami dla celów dekoloryzacji wodnych roztworów barwników.

Poniżej przedstawiono uwagi krytyczne do pracy i zauważone niedociągnięcia. Częściowo mają one charakter dyskusyjny, nie umniejszają też ogólnej pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy.

- Teza 1 rozprawy uwzględnia badane przez Doktoranta materiały katalityczne: nanocząstki ferrytu (Fe_3O_4), stopy o wysokiej entropii, kwazikryształy i taśmy amorficzne. Badania trzech pierwszych katalizatorów udokumentowane są publikacjami wchodzącymi w skład doktoratu, natomiast badania taśm amorficznych przedstawiono w omówieniu jako przykład przyszłych badań. Doktorant sugeruje tym, że nie wchodzi one bezpośrednio w skład rozprawy. W związku z tym albo powinny być usunięte z postawionej tezy albo wyraźnie włączone w skład rozprawy.
- W syntetycznym omówieniu pracy brakuje, zdaniem recenzenta, odniesienia do przeniesienia uzyskanych wyników badań na skalę techniczną a tym samym podkreślenia aplikacyjnego wymiaru przeprowadzonych badań.
- Podobnie jak w punkcie powyżej brakuje, zdaniem recenzenta, odniesienia się Doktoranta do kwestii uniwersalności wyników, tzn. zastosowania zaproponowanej metody do rozkładu innych barwników wykorzystywanych w przemyśle.
- Pewne zastrzeżenia budzi układ i niektóre elementy syntetycznego omówienia doktoratu. Streszczenie powinno stanowić osobny element a nie pkt 2 pracy. Numeracja powinna się rozpocząć od pkt „Wprowadzenie”. Decydując się na rozdział „Część teoretyczna” Autor powinien ją rozbudować z wykorzystaniem odnośników do odpowiednich części przeglądów literatury zamieszczonych w artykułach cyklu. W rozdziale 7 „Materiały i metody” w zasadzie powinien się znaleźć tylko pkt 7.1 „Opis eksperymentu” poszerzony o odniesienia do poszczególnych publikacji. Natomiast punkty 7.2 – 7.4 stanowią opis uzyskanych wyników i powinny być połączone z rozdziałem 9 „Dyskusja wyników”. Kwestia rozdziału 8 dotyczącego taśm amorficznych została poruszona wyżej, w uwadze dotyczącej Tezy pracy.
- W Tabeli 2 „Zestawienie przykładowych metod dekoloryzacji barwników” Autor przytacza szereg metod i wymienia ich najważniejsze zalety i wady wskazując jednocześnie źródła bibliograficzne na poparcie podanych informacji. Wyjątkiem są tu procesy pogłębionego utleniania. Choć jest to domena Doktoranta i tematyka jego rozprawy, przydałoby się poparcie zamieszczonych informacji odpowiednimi odnośnikami literaturowymi.

Reasumując tę część recenzji, ogólna ocena merytoryczna jest bardzo pozytywna. Uzyskane wyniki i ich interpretacja zostały opublikowane w uznanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Pan mgr inż. Sylwester Łoński wykazał się zarówno dużą wiedzą w przedmiocie rozprawy, jak i umiejętnością określenia celu badań oraz sformułowania tez badawczych a także zaplanowania oraz przeprowadzenia eksperymentów potrzebnych do ich weryfikacji. Świadczy to o wystarczającej dojrzałości Doktoranta do samodzielnego prowadzenia badań naukowych oraz o umiejętności pracy zespołowej. Uzyskane w części badawczej wyniki są wiarygodne i wartościowe oraz zawierają elementy nowości i oryginalności. Uzupełniają one dotychczasową wiedzę w zakresie tematyki przedstawionej w rozprawie.

WNIOSEK KOŃCOWY

Rozprawa doktorska mgr inż. Sylwestra Łońskiego pt. „Dekoloryzacja roztworów wodnych barwników z wykorzystaniem metod utleniania chemicznego” jest pracą o charakterze badawczym, stojącą na wysokim poziomie naukowym. Zawiera ciekawe i oryginalne wyniki, które uzupełniają dotychczasową wiedzę w zakresie oczyszczania z wykorzystaniem metod utleniania chemicznego ścieków zawierających barwniki. Pan mgr inż. Sylwester Łoński wykazał się dużą wiedzą w zakresie tematyki poruszanej w rozprawie oraz umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań i interpretacji uzyskiwanych wyników.

Moim zdaniem **rozprawa ta w pełni spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim** określone w aktualnie obowiązujących przepisach jak również zwyczajowo oczekiwane od rozpraw doktorskich.

Upoważnia mnie to do zaproponowania **przyjęcia rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwestra Łońskiego przez Radę Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej i dopuszczenie jej do dalszych etapów w przewodzie doktorskim.**

Zbysław Dymarewski