

Częstochowa 10.01.2025.

Prof. dr hab. inż. Ewa Neczaj
Wydział Infrastruktury i Środowiska
Katedra Inżynierii Środowiska i Biotechnologii
Politechnika Częstochowska
ul. Dąbrowskiego 69
42-201 Częstochowa

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Sylwestra Łońskiego
pt. „Dekoloryzacja roztworów wodnych barwników z wykorzystaniem utleniania
chemicznego”
wykonanej w Katedrze Inżynierii Wody i Ścieków,
na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej pod kierunkiem
prof. dr hab. inż. Krzysztofa Barbusińskiego

Podstawa formalna opracowania recenzji

Formalną podstawą opracowania recenzji jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska Górniczo i Energetyka Politechniki Śląskiej, prof. dr hab. inż. Krzysztofa Labusa z dnia 19.11.2024 z prośbą o wykonie recenzji rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Sylwestra Łońskiego zatytułowanej „Dekoloryzacja roztworów wodnych barwników z wykorzystaniem metod utleniania chemicznego”.

Ocena istotności i celowości podjętego tematu

W ostatnich latach obserwuje się wykładniczy wzrost wykorzystania barwników syntetycznych w przemyśle tekstylnym, farbiarskim i drukarskim, garbarskim, celulozowo-papierniczym, kosmetycznym, spożywczym i farmaceutycznym. Spośród tych branż przemysł tekstylny odgrywa kluczową rolę ze względu na duże zużycie wody w procesach produkcyjnych i odprowadzanie dużych ilości substancji barwiących wraz ze ściekami. Zrzut tych ścieków do odbiornika wpływa na takie parametry wody jak BZT₅, ChZT, całkowite stężenie substancji rozpuszczonych (TDS) i całkowitej zawiesiny (TSS) oraz pH. Oprowadzanie ścieków zawierających barwniki syntetyczne stwarza ogromne zagrożenie dla ekosystemu wodnego i zdrowia ludzi. Barwniki syntetyczne, podobnie jak wiele innych zanieczyszczeń przemysłowych, są bowiem wysoce trujące i rakotwórcze. Ponadto skażenie wody tymi związkami uniemożliwia jej wykorzystanie jak źródła wody pitnej. Istnieje więc

pilna potrzeba opracowania skutecznej metody usuwania tej grupy zanieczyszczeń ze ścieków, tak aby nie przedostawały się one do odbiornika naturalnego. Wprawdzie znane są już technologie umożliwiające usuwanie syntetycznych barwników ze ścieków, w tym metody chemiczne, biologiczne, fizyczne i hybrydowe ale istnieje ciągła potrzeba prac nad nowymi rozwiązaniami, które poprawią skuteczność procesu oczyszczania przy niższych kosztach inwestycyjnych i eksploatacyjnych.

Podjęty przez Doktoranta temat pracy idealnie wpisuje się w aktualne trendy w omawianym obszarze badawczym, a uzyskane wyniki mogą przyczynić się do szybszego wdrożenia zaproponowanych rozwiązań w oczyszczalniach ścieków przemysłowych i komunalnych.

Ocena układu rozprawy doktorskiej i formalnej strony

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Sylwestra Łońskiego przygotowana została jako cykl pięciu prac badawczych, opublikowanych w latach 2019 i 2023.

Należy podkreślić, że prawie wszystkie prace składające się na cykl zostały opublikowane w renomowanych czasopismach z listy JCR o wysokich współczynnikach wpływu oraz dużej liczbie punktów MNiSW. Sumaryczna wartość współczynnika IF dla tych prac wyniosła 23,85 (średni IF=4,77). Pierwsza praca [A1] ukazała się w 2019 roku w czasopiśmie Applied Surface Science (IF=6,3, 140 pkt. MNiSW), kolejna [A2] w roku 2020 w Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects (IF=4,9, 70 pkt. MNiSW). W 2023 roku Doktorant opublikował trzy prace: [A3] ukazała się w czasopiśmie Journal of Alloys and Compounds (IF=5,8, 100 pkt. MNiSW), [A4] w Applied Surface Science (IF=6,30, 140 pkt. MNiSW) i [A5] w Architecture, Civil Engineering, Environment (IF=0,5, 70 pkt. MNiSW).

W przedstawionym zbiorze powiązanych tematycznie artykułów, mgr inż. Sylwester Łoński jest dwukrotnie pierwszym autorem, dwukrotnie drugim i raz siódmym. Doktorant podaje, że jego udział w przedstawionych artykułach był kluczowy. Z uwagi na brak informacji na temat udziału procentowego w przygotowaniu każdej z wymienionych prac nie da się jednak jednoznacznie oszacować tego udziału i kwestia ta powinna zostać wyjaśniona. Doktorant podaje, że we wszystkich pracach zaplanował eksperyment, dokonał przeglądu literatury, przeprowadził badania opracował uzyskane wyniki badań oraz przygotował pierwszą wersję manuskryptu. Bardzo obszerny zakres prac włożony w powstanie publikacji świadczy o dużym zagazowaniu i samodzielności Doktoranta. Kandydata cechuje ponadto umiejętność zespołowej pracy czego dowodem jest fakt, że zbiór publikacji jest wieloautorski.

Cel i zakres pracy

Cel pracy został jasno sprecyzowany na stronie 14 rozprawy i brzmi następująco: „*Celem badań było zaproponowanie modyfikacji reakcji Fentona, w celu zbadania ich wpływu na efektywność procesu dekoloryzacji roztworów wodnych barwników*”

Modyfikacja procesu Fentona polegała na zastosowaniu następujących materiałów:

- Nanocząstki ferrytu
- Stopy wysokiej entropii
- Kwazikryształy
- Taśmy amorficzne

Dodatkowo w swoich badaniach Doktorant zastąpił nadtlenek wodoru nadwęglanem sodu.

W badaniach Doktorant zweryfikował następujące tezy badawcze:

T1: 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-Fentona stosowanej w celu efektywnej dekoloryzacji barwnych roztworów wodnych,

T2: nadwęglan sodu może stanowić alternatywne źródło nadtlenu wodoru w reakcji Foto-Fentona stosowanej w celu efektywnej dekoloryzacji barwnych roztworów wodnych

W mojej opinii założony w rozprawie cel ma charakter zarówno naukowy jak i użyteczny,

Układ i treść rozprawy

Układ rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Sylwestra Łońskiego odpowiada ogólnie przyjętym normom dla tego typu opracowań. Recenzowana rozprawa doktorska składa się z jedenastu głównych rozdziałów, poprzedzonych listą publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej oraz streszczeniem.

Lista publikacji stanowiącą podstawę rozprawy doktorskiej obejmuje pięć artykułów:

[A1] Radoń, A., Łoński, S., Warski, T., Babilas, 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*, 487, 1018-1025.

[A2] Radoń, A., Łoński, S., Kądziołka-Gaweł, M., Gębara, P., Lis, M., Łukowiec, D., & Babilas, R. (2020). Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 607, 125446.

[3] Łoński, W., Spilka, M., Kądziołka-Gaweł, M., Gębara, P., Radoń, A., Warski, T., & Babilas, R. (2023). Microstructure, magnetic properties, corrosion resistance and catalytic

activity of dual-phase AlCoNiFeTi and AlCoNiFeTiSi high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 934, 167827.

[4] Łoński, S., Łukowiec, D., Barbusiński, K., Babilas, R., Szeląg, 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*, 638, 158127.

[5] 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*, 16(2), 171-176.

Wprowadzenie do rozprawy doktorskiej obejmuje dwie strony tekstu, w którym autor w syntetyczny sposób opisuje konieczność usuwania ze ścieków syntetycznych barwników, wskazując na ich negatywne oddziaływanie na ludzi i środowisko. Krótko opisuje również sam proces Fentona i jego modyfikacje.

W rozdziale 4 *Część teoretyczna* Doktorant przeprowadza charakterystykę barwników syntetycznych będących przedmiotem badań, opisuje ich źródła oraz metody usuwania. W formie tabelarycznej przedstawia wady i zalety metod dekoloryzacji roztworów wodnych. W rozdziale 5 przedstawiono *Tezy pracy*, a w 6 *Cel pracy*. Rozdział 7 obejmuje *Opis eksperymentu* (ppkt. 7.1), *Badanie właściwości katalitycznych nanocząstek ferrytu* (ppkt. 7.2), *Badanie katalitycznych stopów o wysokiej entropii* (ppkt. 7.3) oraz *Badanie właściwości katalitycznych kwazikryształów* (ppkt. 7.4). W Rozdziale 8 pt. *Taśmy amorficzne jako przykład dalszych badań* Doktorant przedstawia wyniki badań nad wykorzystaniem taśm amorficznych do dekoloryzacji roztworów. Określił w nim zależność stopnia dekoloryzacji w czasie od pH roztworu (Rys. 5), zależność stopnia dekoloryzacji w czasie od stężenia nadwęglanu sodu (Rys.6) oraz zależność stopnia dekoloryzacji w czasie od stężenia miedzi w taśmie amorficznej.

W Rozdziale 9 Doktorant przeprowadził dyskusję uzyskanych wyników badań dzieląc ją na następujące sekcje: *Efektywność materiałów katalitycznych* (ppkt. 9.1), *Wpływ parametrów reakcji* (ppkt. 9.2), *Porównanie z istniejącymi metodami* (ppkt. 9.3) oraz *Znaczenie dla ochrony środowiska* (ppkt. 9.4).

W oparciu o wyniki przeprowadzonych badań Doktorant sformułował następujące zacytowane poniżej wnioski (Rozdział 9):

Odnośnie wykorzystania nowatorskich materiałów katalitycznych:

- ✓ Nanocząstki ferrytu okazały się wysoce efektywnymi katalizatorami w procesie dekoloryzacji roztworów barwnych. Badania wykazały, że ich zastosowanie w reakcjach Foto-Fentona znacząco przyspieszyło proces usuwania barwników takich jak Rodamina B (RhB), co wykazano w publikacjach A(I, II, IV) oraz Błękitu metylenowego (MB) wykazane w publikacji A(I).
- ✓ Badania nad funkcjonalizacją kształtu nanocząstek przedstawione w publikacji A(IV), stężeniem reagentów oraz pH wykazały, że optymalizacja tych parametrów jest kluczowa dla maksymalizacji efektywności dekoloryzacji. Szczególnie pH okazało się

mieć istotny wpływ na szybkość dekoloryzacji przy użyciu nadtlenu wodoru jako utleniacza, co zostało udowodnione w publikacji A(II).

- ✓ Stopy wysokiej entropii, choć mniej efektywne niż nanocząstki ferrytu wykazały znaczący potencjał katalityczny. Szczególnie stopy wysokiej entropii o składzie AlCoNiFeTi, wykazały wysoką efektywność w dekoloryzacji roztworu barwnika RhB, osiągając 90% odbarwienia w czasie 30 minut (powołanie na A(III)).
- ✓ W badaniach katalitycznych dotyczących dekoloryzacji roztworu barwnika, kwazikryształy wykazały zbliżoną skuteczność do stopów wysokiej entropii osiągając porównywalne wyniki w zakresie efektywności katalitycznej (powołanie na A(V)).

Oдноśnie funkcji nadwęglanu sodu jako alternatywnego utleniacza:

- ✓ Wyniki badań wykazały, że nadwęglan sodu może stanowić efektywne alternatywne źródło nadtlenu wodoru w reakcji Foto-Fentona. Zastosowanie nadwęglanu sodu oferuje korzyści związane z łatwością przechowywania i transportu (powołanie na (AIII)-(AV)).
- ✓ Badania wykazały, że wpływ pH na szybkość dekoloryzacji przy zastosowaniu nadwęglanu sodu był minimalny, co sugeruje, że może on być stosowany w szerszym zakresie warunków pH niż nadtlenek wodoru (powołanie na (AIII)-(AV)).

W ostatnim rozdziale *Kierunki dalszych badań* Doktorant wskazuje kierunki dalszych badań nad dekoloryzacją barwnych roztworów z zastosowaniem innych materiałów takich jak: Ferrocen, Nanokompozyty żelazowo-grafenowe, materiały żelazowo-azotkowe.

Ocena formalna pracy

Rozprawa jest poprawnie przygotowana pod względem formalnym. Nie budzi zastrzeżeń jej strona językowa edycyjna, układ oraz struktura. Dyskusyjne jest zawarcie w rozprawie rozdziału pt. *Kierunki dalszych badań*, a Rozdział 9 *Dyskusja wyników* powinien zostać zatytułowany Podsumowanie. Doktorant wykorzystał 31 pozycji literaturowych, które w ogromnej większości zostały opublikowane w ciągu ostatnich 10 lat. Dobór źródeł literaturowych jest moim zdaniem prawidłowy i odpowiada aktualnemu stanowi wiedzy w badanym obszarze tematycznym. W pracy zdarzają się oczywiście drobne błędy edytorskie, które nie wpływają jednak na wartość naukową pracy.

Uwagi do rozprawy doktorskiej

1. W związku z tym, że publikacje są wieloautorskie proszę o szczegółowe określenie zakresu realizowanych prac w każdym artykule oraz oszacowanie tego udziału w procentach.
2. W pierwszej tezie badawczej założono, że taśmy amorficzne mogą stanowić alternatywne źródło jonów żelaza w reakcji Foto-Fentona. W żadnej z przedstawionych przez doktoranta prac A(I)-A(V) jako publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej nie zostało to jednak zbadane. Wyniki badań z tego obszaru pojawiają się jedynie w pkt. 8 rozprawy tj. Taśmy amorficzne jako kierunek przyszłych badań.

Proszę Doktoranta o wyjaśnienie dlaczego zdecydował się na ujęcie zbadania aktywności katalitycznych taśm amorficznych w tezach i celu pracy. Proszę również o przedstawienie metodyki badań w tym zakresie (rodzaj barwnika, ilość prób, analiza statystyczna) oraz przeprowadzenie dyskusji wyników badań.

3. W rozdziale 9. *Dyskusja wyników* można odnieść wrażenie, że doktorant prowadzi dyskusję ze samym sobą. Dyskusja wyników badań przedstawionych w artykułach A(I) i A(IV) nie budzi oczywiście wątpliwości. Uzupełnienia wymaga natomiast dyskusja wstępnych wyników badań przedstawionych a artykule A(V) nad fotokatalityczną dekoloryzacją roztworu Rodaminy B za pomocą kwazikryształków oraz wyników badań nad taśmami amorficznymi. Proszę również o informację czy analizował Pan aspekty ekonomiczny wykorzystania nadwęglanu sodu jako utleniacza zamiast nadtlenu wodoru.

Podsumowanie i wnioski

W podsumowaniu chciałabym podkreślić, że wymienione powyżej uwagi nie mają wpływu na moją pozytywną ocenę przedstawionej do recenzji rozprawy. Pan mgr inż. Sylwester Łoński wykazał się szeroką wiedzą teoretyczną, umiejętnością planowania i prowadzenia eksperymentu oraz interpretacji uzyskanych wyników. Na podkreślenie zasługuje umiejętność pracy Doktoranta w interdyscyplinarnych zespołach badawczych, która zaowocowała publikacją uzyskanych wyników w czasopismach o zasięgu międzynarodowym z wysokim współczynnikiem wpływu tj. Applied Surface Science (IF=6,3), Journal of Alloys and Compounds (IF=5,8), Colloids an Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects (IF=4,9).

Rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a uzyskane rezultaty badań wnoszą istotny wkład do obszaru badań nad wykorzystanie zawansowanych metod utleniania do dekoloryzacji wodnych roztworów barwnych i mogą przyczynić się do wykorzystania zaproponowanych rozwiązań w pełnej skali.

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pt. „Dekoloryzacja roztworów wodnych barwników z wykorzystaniem utleniania chemicznego” spełnia wymogi określone w art. 187 ust. 1 i ust. 2 Ustawy prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (z późn. zm.). Dlatego też wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Sylwestra Łońskiego do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Ewa Nenczy