

Białystok, 10.12.2024 r.

prof. dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz
Politechnika Białostocka
Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku
ul. Wiejska 45, 15-351 Białystok
email: k.ignatowicz@pb.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwestra Łońskiego
nt *Dekoloryzacja roztworów wodnych barwników
z wykorzystaniem metod utleniania chemicznego*
wykonanej Politechnice Śląskiej
pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Krzysztofa Barbusińskiego
oraz dr inż. Macieja Thomasa

1. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest praca doktorska Pana mgr inż. Sylwestra Łońskiego nt. *Dekoloryzacja roztworów wodnych barwników z wykorzystaniem metod utleniania chemicznego* wykonanej w Politechnice Śląskiej pod kierunkiem Promotora rozprawy prof. dr hab. inż. prof. dr hab. inż. Krzysztofa Barbusińskiego oraz Promotora pomocniczego: dr inż. Macieja Thomasa w dziedzinie nauki inżyniersko-technicznej w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

2. Podstawa formalna recenzji

Podstawą formalną recenzji jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka prof. dr hab. Krzysztofa Labusa z dnia 19 listopada 2024 roku oraz umowa o dzieło zawarta pomiędzy: Politechniką Śląską, reprezentowaną przez prof. dr hab. inż. Mariusz Dudziaka, a prof. dr hab. inż. Katarzyną Ignatowicz, na opracowanie recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwestra Łońskiego.

3. Podstawa prawna recenzji

Recenzję sporządzono zgodnie z wymaganiami stawianymi w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz.U. 2020 r. poz. 85 z późn. zm.).

Zgodnie z Art. 187 Ustawy:

1. Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej.

2. Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne.

3. Rozprawę doktorską może stanowić praca pisemna, w tym monografia naukowa, zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, praca projektowa, konstrukcyjna, technologiczna, wdrożeniowa lub artystyczna, a także samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej.

4. Recenzja

Praca ma formę maszynopisu w postaci książki, prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka i zawiera oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, w związku z czym stwierdzam, że spełnia wymogi formalne zapisane w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym.

Praca doktorska *Dekoloryzacja roztworów wodnych barwników z wykorzystaniem metod utleniania chemicznego* jest pracą badawczą przygotowaną w oparciu o cykl pięciu spójnych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, których tematyka daje się wpisać w zakres reprezentowany przez tytuł osiągnięcia naukowego:

A(I)

Adrian Radoń, **Sylwester Łoński**, Tymon Warski, Rafał Babilas, Tomasz Tański, Mariusz Dudziak, Dariusz Łukowiec; Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes; Applied Surface Science, Volume 487, 1, September 2019, Pages 1018-1025

Doi: 10.1016/j.apsusc.2019.05.091 Impact Factor: **6,3** Punkty MNiSW: 140

A(II)

Adrian Radoń, **Sylwester Łoński**, Mariola Kądziołka-Gaweł, Piotr Gębara, Mateusz Lis, Dariusz Łukowiec, Rafał Babilas; 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, Volume 607, 20, December 2020, 125446

Doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125446 Impact Factor: **4,9** Punkty MNiSW: 70

A(III)

Wojciech Łoński, Monika Spilka, Mariola Kądziołka-Gaweł, Piotr Gębara, Adrian Radoń, Tymon Warski, **Sylwester Łoński**, Krzysztof Barbusiński, Katarzyna Młynarek-Żak, Rafał Babilas; Microstructure, magnetic properties, corrosion resistance and catalytic activity of dual-phase AlCoNiFeTi and AlCoNiFeTiSi high entropy alloys; Journal of Alloys and Compounds, Volume 934, 10, February 2023, 167827

Doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167827 Impact Factor: **5,8** Punkty MNiSW: 100

A(IV)

Sylwester Łoński, Dariusz Łukowiec, Krzysztof Barbusiński, Rafał Babilas, Bartosz Szeląg, Adrian Radoń; Flower-like magnetite nanoparticles with unfunctionalized surface as an efficient catalyst in photo-Fenton degradation of chemical dyes; Applied Surface Science Volume 638, 30, November 2023, 158127

Doi: 10.1016/j.apsusc.2023.158127 Impact Factor: **6,3** Punkty MNiSW: 140

A(V)

Sylwester Łoński, Wojciech Łoński, Rafał Babilas, Krzysztof Barbusiński; Photocatalytic Decolourization of Rhodamine B by Modified Photo-Fenton Process with Quasicrystals – Preliminary Research; Architecture, Civil Engineering, Environment, Volume 16 (2023): ISSUE 2 (JUNE 2023)

Doi: 10.2478/acee-2023-0026 Impact Factor: **0,5** Punkty MNiSW: 70

Publikacje charakteryzują się łącznym IF wynoszącym 23,8 i łączną punktacją Ministerstwa Nauki wynoszącą 520 pkt. (Komunikat Ministra Nauki z dnia 5 stycznia 2024 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych) Prace opublikowane zostały w wydawnictwach naukowych Elsevier (cztery artykuły) oraz Wydawnictwo Politechniki Śląskiej (jeden artykuł).

Praca doktorska *Dekoloryzacja roztworów wodnych barwników z wykorzystaniem metod utleniania chemicznego* jest pracą badawczą, eksperymentalną i składa się z dwóch podstawowych części, a mianowicie części teoretycznej opartej na aktualnej literaturze związanej z tematyką rozprawy oraz części doświadczalnej prezentującej badania własne Autora. Praca zajmuje 28 stron plus załączniki. W treści pracy znajduje się wprowadzenie, przegląd literatury, cele realizacji pracy, teza pracy, metodyka badań, wyniki badań wraz z omówieniem, podsumowanie i wnioski, spis treści, literatury, oraz załączniki prezentujące opublikowane prace autora. Literatura wykorzystana przy realizacji pracy to 31 publikacji krajowych i zagranicznych pochodzących głównie z lat 2009-2023. Pojawiły się także pozycje, będące ikonami omawianych zagadnień, z lat 1894, 1862 czy 1934.

4.1. Celowość podjęcia tematu

Temat rozprawy doktorskiej został trafnie dobrany i wpisuje się w najnowsze trendy badań w obszarze dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

Sztuczne barwniki są integralną częścią procesu produkcji tkanin. Obecnie dominują na rynku ze względu na łatwość produkcji i niższe koszty w porównaniu do naturalnych barwników roślinnych. Niestety generują one problemy związane z ich rozkładem i mogą prowadzić do zanieczyszczenia środowiska. Trudności w ich rozkładzie wynikają z faktu, że nawet w bardzo niskich stężeniach znacząco zabarwiają wodę i charakteryzują się wysoką odpornością na degradację. Obie te cechy są pożądane podczas stosowania ich w zamierzonym celu, czyli podczas barwienia tekstyliów, jednak po dostaniu się ich do odbiorników wraz ze ściekami mogą powodować poważne zanieczyszczenie środowiska wodnego. Co więcej, skażenie wody tymi substancjami ma konsekwencje nie tylko dla środowiska, lecz także powoduje dyskwalifikację jej z wykorzystania w innych sektorach przemysłu oraz jako źródło wody dla ludności. Należy więc podjąć działania mające na celu oczyszczenia tych zanieczyszczonych wód. Zadanie to nie jest jednak łatwe, ponieważ większość sposobów oczyszczania ścieków jest przygotowywana do rozkładu zanieczyszczeń w stężeniach znacznie większych niż stężenia barwników, które wywołują istotną zmianę barwy.

Jedną z grup metod oczyszczania wody i ścieków, która umożliwi dekompozycję trwałych w środowisku mikrozanieczyszczeń są tzw. zaawansowane procesy utleniania. Metody te bazują na utlenianiu zanieczyszczeń wskutek ich reakcji z wytworzonymi rodnikami hydroksylowymi HO^\bullet . Wśród nich wyróżnia się m.in. naświetlanie promieniami UV, ozonowanie, zastosowanie nadtlenu wodoru i odczynnika Fentona. Właściwe wykorzystanie procesów zaawansowanego utleniania może prowadzić do znacznego zmniejszenia ilości barwników w ściekach, co przyczyni się do większej ochrony środowiska naturalnego. Pomimo kosztów związanych z wykorzystaniem reagentów, warto zastosować te procesy ze względu na ich skuteczność w usuwaniu barwników oraz zmniejszenie potencjalnego zagrożenia dla zdrowia ludzkiego. Dlatego też, procesy zaawansowanego utleniania stanowią ważny element w oczyszczaniu ścieków przemysłowych z barwników.

W ramach recenzowanej pracy przeanalizowano różne techniki usuwania barwników, takie jak adsorpcja i biosorpcja, procesy biologiczne, flokulacja i koagulacja, procesy pogłębionego utleniania, wymiana jonowa, irradycja, techniki membranowe oraz ozonowanie, zwracając uwagę na rosnącą tendencję zastępowania sztucznych barwników przez te pochodzenia naturalnego. Jednak głównym celem pracy było zbadanie potencjału procesów zaawansowanego utleniania w dekoloryzacji wodnych

roztworów barwnych. Badania były skoncentrowane na zastosowaniu alternatywnych źródeł jonów żelaza oraz nadtlenu wodoru.

4.2. Ogólne omówienie rozprawy

Praca doktorska *Dekoloryzacja roztworów wodnych barwników z wykorzystaniem metod utleniania chemicznego* jest pracą badawczą przygotowaną w oparciu o cykl pięciu spójnych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

Wymienione prace opublikowano w latach 2019-2023, jako oryginalne artykuły naukowe, za które łączna liczba punktów, określona na podstawie listy Ministra Nauki wynosi 520, a IF = 23,8. W dwóch publikacjach doktorant jest pierwszym autorem, w dwóch drugim, a w jednym siódmym. Trzy prace zostały przygotowane wspólnie z Promotorem. Wkład merytoryczny doktoranta obejmował opracowanie hipotez, koncepcji oraz metodyki badawczej, udział w badaniach, analizę i dyskusję wyników, jak również przygotowanie manuskryptów oraz ich edycję po recenzji. Niestety doktorant nie podał swojego procentowego udziału w powstaniu poszczególnych prac. Bardzo dużą zaletą ocenianej rozprawy doktorskiej jest to, że czasopisma, w których opublikowano wymienione prace należą do wyróżniających się na świecie wydawnictw prezentujących wyniki badań z zakresu dyscypliny inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka zgodnie.

W rozprawie doktorskiej opracowanej przez mgr inż. Sylwestra Łońskiego zostały zaprezentowane wyniki badań stanowiące rozwiązanie problemu naukowego, który obejmuje proces usuwania barwników ze ścieków pochodzących z barwienia tkanin. W rozprawie doktorskiej sformułowano następujące dwie hipotezy badawcze:

1. 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.
2. Nadwęglan sodu może stanowić alternatywne źródło nadtlenu wodoru w reakcji Foto-Fentona stosowanej w celu efektywnej dekoloryzacji barwnych roztworów wodnych.

Doktorant, aby udowodnić postawione tezy, przedstawił następujące cele pracy badawczej. Głównym celem pracy było zaproponowanie modyfikacji reakcji Fentona, w celu zbadania ich wpływu na efektywność procesu dekoloryzacji roztworów wodnych barwników. Modyfikacje polegały na zastosowaniu następujących nowoczesnych materiałów:

- nanocząstki ferrytu;
- stopy wysokiej entropii; (HEA, High entropy alloy),
- kwazikryształy;

- taśmy amorficznych;
oraz na zastąpieniu nadtlenu wodoru nadwęglanem sodu.

Istotą zastosowanych modyfikacji wykorzystujących alternatywne źródła żelaza oraz nadtlenu wodoru, było założenie, że reakcja Fentona katalizowana światłem UV może przebiegać w pH neutralnym bez zmniejszenia efektywności procesu dekoloryzacji.

Na podstawie sformułowanego problemu badawczego, hipotez oraz celów zaplanowano i przeprowadzono doświadczenia, których wyniki przedstawiono w cyklu publikacji. Każdy z artykułów skupia się na aspektach badawczych związanych z procesami dekoloryzacji roztworów barwnych przy użyciu różnych materiałów wykorzystanych jako katalizatory w reakcji Fentona wspomaganej światłem UV, nazywanej również reakcją Foto-Fenton.

W artykułach I-II oraz IV omówiono badania wpływu nanocząstek na procesy dekoloryzacji. Doktorant po zaplanowaniu eksperymentów, przeprowadził je osobiście, dbając o precyzję i dokładność. Badania te były kompleksowe i obejmowały zarówno pomiary spektrofotometryczne, jak i analizy chemiczne, co pozwalało na dokładne śledzenie przebiegu procesu oraz na zapis ewentualnych spostrzeżeń. Dodatkowo, w ramach tych artykułów, dokonano obszernego przeglądu literatury. Dzięki temu, można było sformułować wnioski, które nie tylko podsumowywały wyniki badań, ale również wskazały możliwe kierunki dalszych prac.

Artykuły III i V również koncentrują się na badaniach dekoloryzacji. Badania te dotyczą katalizy reakcji Foto-Fentona z wykorzystaniem innych materiałów katalitycznych. W artykule III badano stopy wysokiej entropii, podczas gdy w artykule V kwazikryształy. Eksperymenty prowadzono w taki sposób, aby dokładnie zbadać, jak różne składniki stopów wpływają na szybkość i efektywność dekoloryzacji. W artykule V, skupiono się na kwazikryształach jako katalizatorach. Analizowano, jak kwazikryształy wpływają na proces dekoloryzacji, badając różne parametry eksperymentalne i oceniając efektywność katalizatorów.

Podsumowując, badania wykazały, że zastosowanie nowoczesnych materiałów katalitycznych oraz optymalizacja parametrów procesu dekoloryzacji może znacząco zwiększyć efektywność reakcji Foto-Fentona. Wyniki te mają istotne znaczenie dla przyszłych badań i potencjalnych zastosowań przemysłowych w dziedzinie dekoloryzacji roztworów barwnych.

4.3. Uwagi krytyczne i dyskusyjne o charakterze merytorycznym

Z formalnego punktu widzenia praca jest napisana poprawnie i starannie. Nie mam istotnych zastrzeżeń redakcyjnych, choć doktorant nie uniknął drobnych potknięć stylistycznych, a szczególnie interpunkcyjnych, a także drobnych „literówek”. Nie obniża to oczywiście wartości pracy. Nasuwają mi się jednak pewne uwagi i pytania dyskusyjne o charakterze merytorycznym:

1. Doktorant w przewodniku po publikacjach nie omówił metodyki badań analitycznych, w publikacjach także bardzo lakonicznie opisana jest metodyka oznaczania zastosowanych barwników. Według jakiej metody oznaczano barwniki? Skąd pochodzi zastosowana metodyka oznaczania poszczególnych barwników Sudan I, Rodamina B w próbkach wody? Czy analizy wykonywał Pan osobiście?
2. Czy zastosowany aceton (artykuł pierwszy) jako rozpuszczalnik barwnika Sudan I nie wpłynął na efekt usuwania tego mikrozanieczyszczenia?
3. Która metoda byłaby najefektywniejsza i zarazem najbardziej ekonomiczna przy zastosowaniu w warunkach rzeczywistych usuwania barwników?

4.4. Ocena rozprawy pod kątem wymogów art. 187 Ustawy o szkolnictwie wyższym

Praca ma formę maszynopisu w postaci książki, prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka i zawiera oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Określono celowość podjęcia tematu oraz cel, który należało osiągnąć. Sformułowano tezę badawczą, która w trakcie postępu doświadczeń została zweryfikowana. Doktorant zaplanował kompleksowo i przeprowadził bardzo duży zakres prac badawczych a uzyskane wyniki przedstawił w postaci licznych tabel i rysunków, przeanalizował i skonfrontował z istniejącym stanem wiedzy.

5. Wniosek końcowy

Uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Sylwestra Łońskiego jest cennym opracowaniem, w którym osiągnięto główne założenia pracy i rozwiązano problem naukowy. Doktorant wykazał się odpowiednim przygotowaniem teoretycznym i praktycznym, znajomością współczesnej literatury dotyczącej tematu pracy oraz umiejętnością planowania i prowadzenia badań. Autor pokazał, że potrafi właściwie wykonać zamierzone prace eksperymentalne oraz prawidłowo i wnikliwie zinterpretować uzyskane wyniki badań. Tematyka i zakres rozprawy doktorskiej jest ściśle związany z ważnym problemem, który dotyczy zastosowania nowych technologii oczyszczania strumieni wodnych ze specyficznych trudnobiodegradowalnych zanieczyszczeń, którymi są barwniki i dlatego podjętą problematykę badawczą należy zaliczyć do grupy badań stosowanych. Biorąc po uwagę informacje zaprezentowane powyżej stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Sylwestra Łońskiego pt.

Dekoloryzacja roztworów wodnych barwników z wykorzystaniem metod utleniania chemicznego spełnia warunki obowiązującej Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz.U. 2020 r. poz. 85 z późn. zm.), art. 187, dotyczące ubiegania się o stopień naukowy doktora w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Dlatego wnioskuję o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwestra Łońskiego i dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej.

prof. dr hab. inż.  Katarzyna Ignatowicz