



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie

WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych

Kierownik prof. dr hab. inż. Beata Michalkiewicz

Szczecin, 11.07.2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Grzegorza Matyszcza pt. „Badanie i modelowanie procesu elektro- Fentona” wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Krzysztofa Krawczyka jako promotora

Pan mgr. inż. Grzegorz Matyszcza obronił dwie prace magisterskie:

- w roku 2018 „Chemiczne wytwarzanie półprzewodników siarczkowych i selenkowych” na kierunku Technologia Chemiczna, na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej
- w roku 2020 „Wyznaczenie struktury atomowej materiałów o strukturze stannitu i kasterytu metodami globalnej optymalizacji” na kierunku Fizyka Techniczna, na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej.

Nie ubiegał się dotychczas o nadanie stopnia doktora. Od dwóch lat pracuje na pół etatu jako asystent w Katedrze Technologii Chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej.

Obecność niepożądanych trudnodegradowalnych, toksycznych zanieczyszczeń w wodzie stanowi poważny problem w zakresie gospodarki ściekowej. Przenikanie tych substancji do wód gruntowych może prowadzić do katastrofy ekologicznej, dlatego też niezbędne jest oczyszczenie odpływów wodnych zarówno z gospodarstw domowych, jak i z sektorów produkcyjnych np. przemysł farmaceutyczny, rafineryjny, farbiarski, zanim trafią one do środowiska. Niektóre zanieczyszczenia są wyjątkowo trudne do usunięcia za pomocą tradycyjnych metod, takich jak poddanie działaniu wysokiej temperatury, chlorowanie czy filtracja. W tym przypadku stosuje się zaawansowane metody utleniania, które głównie opierają się na reakcjach rodnikowych i umożliwiają usunięcie szkodliwych związków chemicznych z roztworu. Do takich metod należy proces elektro-Fentona.



Praca doktorska pana mgr. inż. Grzegorza Matyszcza dotyczy zastosowania procesu elektro - Fentona w rozkładzie zanieczyszczeń organicznych w wodzie. Temat ten ma duże znaczenie ze względów praktycznych. Modelowymi związkami, których rozkład badano były dwa barwniki: azowy i triarylometanowy, a mianowicie żółcień metanilowa i zieleń bromokrezolowa. Badano zastosowanie różnych katalizatorów oraz modyfikowanych katod, a także zaproponowano model kinetyczny procesu.

Najważniejsze cele pracy doktorskiej to:

- porównanie aktywności siedmiu katalizatorów w procesie elektro-Fentona, w tym dwóch nowych, zmieniających stopień utlenienia o dwie jednostki,
- zaproponowanie uniwersalnego modelu kinetycznego procesu elektro-Fentona dla uzyskanych wyników badań,
- wytworzenie na drodze sonochemicznej modyfikatorów elektrod: SnS i SnS₂ oraz zbadanie wpływu modyfikacji na proces elektro-Fentona.

Są to cele bardzo ambitne, na wysokim poziomie naukowym.

Rozprawa doktorska mgr. inż. Grzegorza Matyszcza ma formę spójnego tematycznie zbioru pięciu publikacji w czasopismach notowanych na liście Journal Citation Reports. Do zbioru artykułów doktorant dołączył: autoreferat, życiorys naukowy, streszczenie w języku polskim i angielskim, oświadczenia współautorów o udziale w procesie badań i przygotowaniu publikacji. W autoreferacie zamieszczono 111 pozycji literaturowych, a w poszczególnych publikacjach liczba ta waha się od 25 do 46. Są to głównie publikacje naukowe w j. angielskim z ostatnich kilkunastu lat. Stwierdzam, że źródła zostały trafnie dobrane. Związane są z tematyką poszczególnych artykułów oraz całej pracy doktorskiej.

Pięć artykułów stanowiących osiągnięcie naukowe w myśli art. 13 ust 2 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki to:

- A1. Matyszcza G, Sędkowska A, Kuś S. Comparative degradation of Metanil Yellow in the electro-Fenton process with different catalysts: A simplified kinetic model study. *Dye. Pigment.* 2020 Mar;174, 108076.
- A2. Matyszcza G, Krzyczkowska K, Krawczyk K. Removal of Bromocresol Green from aqueous solution by electro-Fenton and electro-Fenton-like processes with different catalysts: laboratory and kinetic model investigation. *Water Sci. Technol.* 2021 Nov 15;84, 3227–3236.
- A3. Matyszcza G, Krzyczkowska K, Fidler A. A novel, two-electron catalysts for the electro-Fenton process. *J. Water Process Eng.* 2020 Aug;36, 101242.



Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych
ul. K. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
tel. 91 449 42 47, e-mail: beata.michalakewicz@zut.edu.pl

- A4. Matyszczyk G, Jóźwik P, Polesiak E, Sobieska M, Krawczyk K, Jastrzębski C, et al. Sonochemical preparation of SnS and SnS₂ nano- and micropowders and their characterization. Ultrason. Sonochem. 2021 Jul;75, 105594.
- A5. Matyszczyk G, Fidler A, Polesiak E, Sobieska M, Morawiec K, Zajkowska W, et al. Application of sonochemically synthesized SnS and SnS₂ in the electro-Fenton process: Kinetics and enhanced decolorization. Ultrason. Sonochem. 2020 Nov;68, 105186.

Liczba współautorów w każdej publikacji waha się od 3 do 8. Na podstawie oświadczeń o udziale w procesie badań i przygotowaniu artykułu naukowego oraz faktu, że mgr inż. Grzegorz Matyszczyk jest w każdej z wymienionych powyżej publikacji pierwszym oraz korespondencyjnym autorem można stwierdzić, że jego udział w tych pracach był dominujący. Impact factor według listy Journal Citation Reports na rok wydania wszystkich publikacji jest wysoki. Waha się pomiędzy 2,430 a 9,336. Sumaryczny impact factor jest natomiast równy 33,564.

W pracach A1-A3 i A5 przedstawiono badania dotyczące rozkładu barwników w procesie elektro – Fentona. W pracach A1-A3 zastosowano różne katalizatory, w tym nie opisane dotąd Sn²⁺ i Bi³⁺. W pracy A4 zaprezentowano syntezę siarczków cyny z zastosowaniem ultradźwięków. Wykazano znaczący wpływ warunków syntezy na właściwości produktu. Wybrane produkty wykorzystano do modyfikacji katody (A5). Wykazano, że zastosowanie SnS podwyższa szybkość rozkładu żółci metanilowej. We wszystkich publikacjach dotyczących procesu elektro – Fentona przeprowadzono modelowanie matematyczne w celu opisanie kinetyki procesu.

Stężenie barwników w reaktorze oznaczono metodą spektrofotometrii. Otrzymane siarczki cyny były charakteryzowane metodami XRD, SEM, EDX, STEM, spektroskopii Ramana oraz FTIR. Metody zostały wybrane stosownie do problemu naukowego, a Doktorant wykazał się ich dobrą znajomością, szczególnie podczas interpretacji wyników.

W autoreferacie pojawiły się pewne błędy:

- doktorant nie stosował jednostek układu SI zastępując dm³ litrem,
- zamiast prawidłowej jednostki stężenia molowego dm³/mol zastosowano symbol M,
- zalecałabym również w przyszłości stosować ogólnie przyjęte określenie „Rysunek” zamiast „Obraz”,
- z opisu obrazu 6 oraz 8 nie wynika, którego barwnika dotyczą poszczególne wykresy czy słupki,



— średnie wartości stałej kinetycznej w tabeli 6 zostały podane niezgodnie z przewodnikiem dotyczącym opracowania danych pomiarowych stanowiącego podstawę do wyrażania niepewności pomiaru we wszystkich laboratoriach pomiarowych na całym świecie: *Ewaluacja danych pomiarowych. Przewodnik wyrażania niepewności pomiaru*. Pierwsze wydanie 2008, Dokument opracowany przez Grupę Roboczą 1 Wspólnego Komitetu ds. Przewodników w Metrologii (JCGM /WG 1); dotyczy to również tabeli 2 w pozycji A5.

W związku z ostatnim punktem powyższej listy proszę o przedstawienie tabeli 6 zgodnie z opisanymi w *Przewodniku* zasadami.

Do wyznaczenia średnich rozmiarów ziaren oraz naprężeń zastosowano metodę Halla – Williamsona. Proszę o wyjaśnienie pewnych wątpliwości:

1. W jaki sposób została obliczona poprawka aparaturowa?
2. Czy ze względu na niezbyt dobre wykształcenie i rozdzielnie pików zastosowano jakieś metody matematyczne pozwalające na wyznaczenie szerokości refleksu w połowie wysokości w sposób jak najbardziej obiektywny?
3. Jaką wartość przyjęto dla stałej K i dlaczego?
4. Proszę o komentarz jak należy interpretować dodatnią a jak ujemną wartość naprężenia?

Oceniając dorobek naukowy mgr. inż. Grzegorza Matyszcza należy podkreślić, że jest on ponadto współautorem piętnastu publikacji nie dotyczących rozprawy doktorskiej, trzech rozdziałów w książkach, czterech zgłoszeń patentowych i jednego patentu. Brał też udział w konferencjach międzynarodowych i był kierownikiem projektu w ramach Programu „Diamentowy Grant”.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska stanowi nowatorskie i oryginalne podejście do zagadnień związanych procesem elektro – Fentona. Odpowiada na wiele postawionych pytań i rozwiązuje pewne problemy naukowe, ale też stawia kolejne pytania otwierając nowe możliwości badawcze. Kandydat wykazał się bardzo dobrą wiedzą teoretyczną oraz praktyczną w dyscyplinie inżynieria chemiczna oraz wykazał umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Za największe osiągnięcia i dokonania mgr. inż. Grzegorza Matyszcza przedstawione w rozprawie doktorskiej uważam wykazanie, że:

— jony Ni^{2+} są najlepszym katalizatorem w rozkładzie zólczeni metanilowej,



Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych
ul. K. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
tel. 91 449 42 47, e-mail: beata.michałkiewicz@zut.edu.pl

- jony kobaltu Co^{2+} są najlepszym katalizatorem w rozkładzie zieleni bromokrezolowej,
- pierwszy raz zastosowane jony Sn^{2+} i Bi^{3+} katalizują proces elektro – Fentona,
- pierwszy raz zastosowane jony Sn^{2+} i Bi^{3+} pozwalają na uzyskanie wyższego stopnia przemiany żółcieni metanilowej w porównaniu z Fe^{2+}

oraz

- zaproponowanie modelu kinetycznego procesu,
- wykazanie, że zaproponowany model trafnie opisuje przebieg procesu elektro – Fentona.

Podsumowując pragnę stwierdzić, że pan mgr inż. Grzegorz Matyszcak w ramach pracy doktorskiej zajmował się bardzo ciekawą tematyką wymagającą szerokiej wiedzy, umiejętności pracy w laboratorium i systematyczności. Autor opanował wiedzę teoretyczną i metody badawcze niezbędne do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej i dyskusji wyników. Podjęta tematyka jest aktualna i ma potencjalne znaczenie aplikacyjne.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska pana mgr. inż. Grzegorza Matyszczaka spełnia wszystkie wymogi i warunki określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku, Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018, poz. 1668 z późniejszymi zmianami), stawiane pracom składanym przez osoby ubiegające się o stopień naukowy doktora w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Z pełnym przekonaniem wnioskuję o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy pracy doktorskiej oraz dorobek naukowy wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o rozważenie nadania Kandydatowi doktoratu z wyróżnieniem.

KIEROWNIK
Katedry Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych
Beata Michalkiewicz
prof. dr hab. inż. Beata Michalkiewicz

