

dr hab. inż. Lucyna Bilińska
Politechnika Łódzka
Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska
Katedra Inżynierii Molekularnej
ul. Wólczańska 213,
93-005 Łódź

Łódź, 20.07.2023

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Grzegorza Matyszcza

pt. „Badanie i modelowanie procesu elektro-Fentona”

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawą do opracowania niniejszej recenzji była uchwała RNDICh.5-3.2023 z dn. 23 maja 2023, w myśl której Przewodniczący RNDICh PW, prof. dr hab. inż. Tomasz Sosnowski, wystosował pismo z prośbą o ocenę rozprawy mgr inż. Grzegorza Matyszcza. Pismo wpłynęło do Działu Kancelaryjno-Archiwalnego PŁ z datą 07.06.2023.

2. Celowość podjęcia tematu zaprezentowanego w rozprawie doktorskiej

Ze względu na rosnącą populację ludności, coraz większa ilość wody pitnej jest zużywana w gospodarstwach domowych, rolnictwie i przemyśle. W krajach Unii Europejskiej politykę proekologiczną w zakresie gospodarki wodnościekowej i ochrony wód reguluje ramowa Dyrektywa Wodna. Zgodnie z zapisami tej Dyrektywy przyjmuje się, że *„woda nie jest produktem handlowym takim jak każdy inny, ale raczej dziedzictwem, które musi być chronione, bronione i traktowane jako takie”*. Można zatem założyć, że polityka Unii Europejskiej dąży do zapewnienia wszystkim mieszkańcom UE dostęp do zasobów wodnych dobrej jakości, jednocześnie umożliwiając sektorom przemysłowym korzystanie z niej w sposób zrównoważony, przy jednoczesnej ochronie środowiska naturalnego.

Jednocześnie liczne alarmujące dane wskazują na pogłębiający się problem zanieczyszczenia wód powierzchniowych substancjami pochodzenia antropogenicznego. Zanieczyszczenia te w społeczności badaczy znane są jako Polutants of Emerging Concern, czyli PEC. Do substancji typu PEC należą między innymi farmaceutyki, związki pseudo estrogenne, pestycydy, związki fenolowe. Znamiennym jest, iż PEC wykrawane są powszechnie w naturalnym środowisku

wodnym już na poziomie stężeń ng i $\mu\text{g/L}$. Jako powszechne zanieczyszczenia wód należy rozpatrywać również barwniki. Są one powszechnie używane w licznych gałęziach przemysłu m.in. przy produkcji żywności, tekstyliów, chemii gospodarczej, kosmetyków, farmaceutyków i wielu innych artykułów. Ze względu na wielkocząsteczkową budowę chemiczną barwniki mogą być rozpatrywane jako zanieczyszczenia uciążliwe w procesach biodegradacji. Niska zawartość węgla dostępnego dla mikroorganizmów sprawia, iż barwniki są niedostatecznie usuwane w systemach biologicznego oczyszczania ścieków. Dlatego poszukiwanie nowych bardziej skutecznych metod usuwania barwników ze środowiska wodnego wydaje się być niezbędną. Szczególnie obiecujące w tym względzie wydają się być zaawansowane procesy utleniania (AOPs), do których należy utlenianie odczynnikami Fentona. Trafne wydaje się być poszukiwanie zamienników jonów Fe^{2+} katalizujących reakcję wydzielania rodników $\cdot\text{OH}$, bardziej efektywnych sposobów generowania H_2O_2 w warunkach *in situ* oraz optymalizowanie klasycznej metody Fentona prowadzonej w nowoczesnym wydaniu. Proces elektro-Fentona może być z powodzeniem stosowany do usuwania barwników oraz PEC ze środowiska wodnego, co z pewnością przyczyni się do poprawy ogólnej jakości wód.

Autor podejmuje w rozprawie niezwykle ważne zagadnienia związane z usuwaniem zanieczyszczeń antropogenicznych występujących w środowisku wodnym, dlatego uważam wybór tematyki za trafny, aktualny i celowy.

3. Ogólna charakterystyka recenzowanej rozprawy doktorskiej

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Grzegorza Matyszcza, co do zasady stanowi cykl pięciu monotematycznych publikacji współautorskich [A1 - A5]. Rozprawa liczy 125 stron i składa się ośmiu następujących części: życiorys naukowy, cel i zakres badań, wprowadzenie, autoreferat, podsumowanie i wnioski, bibliografia, publikacje będące podstawą rozprawy doktorskiej, oświadczenia współautorów publikacji. Z wyłączeniem anglojęzycznych publikacji [A1 - A5], rozprawa została napisana w języku polskim. Rozprawa zawiera streszczenie w językach polskim i angielskim. Bibliografia zawiera 111 pozycji.

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczyła badania i modelowania procesu elektro-Fentona. Przy czym przedłożona do oceny rozprawa rozpatruje utlenianie odczynnikami Fentona z dwóch punktów odniesienia. Pierwszy to aktywność katalizatora w procesie, drugi zaś to generowanie H_2O_2 w mieszaninie reakcyjnej. Oba te czynniki definiują efektywność utleniania zanieczyszczeń. Badania zaprezentowane przez Autora obejmują przytoczone zagadnienia, przy czym konstrukcja zaprezentowanego planu badawczego pozwala wyodrębnić wskazane etapy badań.

Kolejne etapy realizacji planu badawczego odpowiadały poniższym publikacjom:

[A1] *Comparative degradation of Metanil Yellow in the electro-Fenton process with different catalysts: A simplified kinetic model study* (Grzegorz Matyszcza, Agata Sędkowska, Stanisław Kuś, *Dyes and Pigments* 174, 2020, 108076)

[A2] *Removal of Bromocresol Green from aqueous solution by electro-Fenton and electro-Fenton-like processes with different catalysts: laboratory and kinetic model investigation* (Grzegorz Matyszczyk, Katarzyna Krzyczkowska, Krzysztof Krawczyk, Water Science and Technology, 84, 10-11, 2021, 3227-3236)

[A3] *A novel, two-electron catalysts for the electro-Fenton process* (Grzegorz Matyszczyk, Katarzyna Krzyczkowska, Aleksandra Fidler, Journal of Water Process Engineering 36, 2020, 101242)

[A4] *Sonochemical preparation of SnS and SnS₂ nano-and micropowders and their characterization* (Grzegorz Matyszczyk, Paweł Jóźwik, Emilia Polesiak, Małgorzata Sobieska, Krzysztof Krawczyk, Cezariusz Jastrzębski, Tomasz Płociński, Ultrasonics Sonochemistry 75, 2021, 105594)

[A5] *Application of sonochemically synthesized SnS and SnS₂ in the electro-Fenton process: Kinetics and enhanced decolorization* (Grzegorz Matyszczyk, Aleksandra Fidler, Emilia Polesiak, Małgorzata Sobieska, Krzysztof Morawiec, Wiktoria Zajkowska, Krystyna Ławniczak-Jabłońska, Piotr Kuzmiuk, Ultrasonics Sonochemistry 68, 2020, 105186)

Jak wspomniano wyróżnić można dwa etapy prac. Publikacje [A1 – A3] obejmują badania nad wpływem katalizatora na proces. W [A1] porównano aktywności różnych katalizatorów (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{2+}) w procesie utleniania żółci metanilowej. W publikacji [A2] Autor skupia się na zaproponowaniu modelu kinetycznego opisującego proces elektro-Fentona dla zieleni bromokrezolowej z naciskiem na dopasowanie wartości modelowych do danych eksperymentalnych uzyskanych dla różnych rodzajów katalizatorów. Badaniom nad możliwością zastosowania nowych katalizatorów (Bi^{3+} , Sn^{2+}) zmieniających stopień utlenienia o dwie jednostki Autor poświęcił pracę [A3]. Z kolei w publikacjach [A4, A5] Autor rozprawy zawarł część prac badawczych poświęconych efektywnemu wytwarzaniu nadtlenu wodoru w warunkach *in situ*. Publikacja [A4] zawiera wyniki eksperymentów polegających na optymalizacji procesu wytwarzania materiału (siarczki cyny) modyfikującego powierzchnie elektrod wykorzystywanych następnie w procesie elektro-Fentona, w którym rozkładano barwniki. Z kolei [A5] zawiera dane dotyczące efektywności nowych elektrod w badanym procesie.

We wszystkich publikacjach włączonych do cyklu stanowiących treść rozprawy mgr inż. Grzegorz Matyszczyk jest pierwszym wiodącym i korespondencyjnym autorem. Zgodnie z posiadaną przeze mnie wiedzą Doktorant był autorem koncepcji badawczej i głównym wykonawcą w publikacjach [A1 – A5]. Udział pozostałych współautorów miał charakter pomocniczy i przyczynił się wzbogacenia aspektu merytorycznego i materiału analitycznego.

Podsumowując moją ocenę mogę stwierdzić, iż głównymi osiągnięciami naukowymi mgr inż. Grzegorza Matyszczyka zaprezentowanymi w rozprawie są:

- Zaproponowanie różnych kationów jako katalizatorów w procesie elektro-Fentona

- Zaproponowanie nowych niebadanych dotychczas katalizatorów wymieniających dwa elektrony (Sn^{2+} , Bi^{3+}) w procesie Fentona
- Wykazanie zróżnicowanej aktywności przebadanych katalizatorów w procesie elektro-Fentona
- Opracowanie uniwersalnego modelu matematycznego opisującego utlenianie badanych barwników odwzorowującego dane eksperymentalne uzyskane w zróżnicowanych warunkach z wysoką dokładnością
- Wytworzenie i efektywne zastosowanie w procesie elektro-Fentona nowego typu elektrod miedzianych modyfikowanych siarczkami cyny

4. Uwagi szczegółowe

Rozprawa została wykonana w sposób przemyślany i staranny. Zrealizowany program badawczy był szeroki. Autor przeprowadził wielopoziomowe prace eksperymentalne uwzględniające szereg różnych zagadnień dotyczących procesu elektro-Fentona. Nie mam żadnych znaczących uwag merytorycznych, a raczej kilka przemyśleń o charakterze dyskusyjnym.

Publikacja [1]: żółcień metanilowa, czyli Acid Yellow 36 to barwnik kwasowy o ograniczonym obszarze zastosowań. AY 36 używany jest głównie w pracach laboratoryjnych, w metodyce preparatywnej lub jako wskaźnik pH. Ze względu na niską wydajność kolorystyczną, niezadawalającą stabilność chromoforu, niskie odporności wybarwień AY 36 został wycofany z większości zastosowań przemysłowych tj. barwienie tekstyliów. Wskazanie AY 36 w [A1] w szerokiej gamie zastosowań przemysłowych jest dyskusyjne.

Publikacja [3]: zaproponowano mechanizm tworzenia rodników hydroksylowych w procesie elektro-Fenton przy zastosowaniu katalizatora wymieniającego dwa elektrony. Wskazano, iż w tego typu procesie ilość powstających rodników $\cdot\text{OH}$ powinna być podwojona. Nie można zaobserwować tego efektu w wynikach przeprowadzonych eksperymentów. Wytłumaczenie podane w [A3] było dość nieprecyzyjne, czy można doprecyzować dlaczego nie można było zaobserwować większej efektywności procesu elektro-Fenton z kationami Sn^{2+} , Bi^{3+} użytymi jako katalizatory, co wynikałoby z proponowanego modelu.

Publikacje [A1-A5]: czy mierzono stężenie powstającego w procesie elektro-Fentona nadtlenu wodoru i czy podjęto próbę porównania wartości rzeczywistej i teoretycznej tego stężenia.

Publikacje [A4, A5]: czy sprawdzono trwałość nowych elektrod użytych w procesie elektrochemicznym, tzn. czy warstwa naniesionego siarczku cyny nie ulegała zniszczeniu; ile razy (jak długo) mogły być używane elektrody pokryte siarczkiem cyny.

Publikacje [A2,A5] zostały załączone bez suplementu.

Uwaga ogólna: eksperymenty zaprezentowane w rozprawie miały charakter badań podstawowych, czy Autor brał pod uwagę możliwość praktycznego wykorzystania

opracowywanych przez siebie wariantów procesu elektro-Fentona. Jakże zastosowanie mogłyby mieć zaprezentowane wyniki badań.

Na szczególną uwagę zasługuje bogaty dorobek publikacyjny mgr inż. Grzegorza Matyszczaka obejmujący 20 publikacji współautorskich, których sumaryczny Impact Factor wynosi 86,904 (1655 pkt MEiN). Prace Doktoranta zostały zacytowane 264 razy, a jego indeks Hirscha wynosi 8 (wg Scopus z dn. 20.07.2023).

5. Wniosek końcowy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Grzegorza Matyszczaka pt. „Badanie i modelowanie procesu elektro-Fentona” spełnia wszelkie ustawowe warunki stawiane pracom doktorskim. Autor rozprawy wykonał oryginalny i wartościowy program badawczy. Otrzymane w toku badań wyniki mogą być przydatne do opracowania technologii oczyszczania ścieków zawierających badane związki. Ponadto przedstawiona do oceny rozprawa posiada wybitne walory naukowe, a wyniki bezpośrednio związane z badaniami realizowanymi w ramach jej przygotowania zostały opublikowane w wysoko punktowanych czasopismach. W związku z powyższym wnoszę wniosek do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Autora do publicznej obrony, wnioskując jednocześnie o wyróżnienie recenzowanej pracy.

dr hab. inż. Lucyna Bilińska

recenzent