



Wrocław, 24.06.2019 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. GRAŻYNY PIOTROWSKIEJ

pt.: *Elektrochemiczny proces degradacji związków fenolowych w ściekach przemysłowych*

Ocenę wykonano na podstawie uchwały Rady Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie oraz pisma (WKŚiR.DZ.6350.7.2016) Dziekana Wydziału z dnia 30 maja 2019 r.

Rozprawę doktorską stanowi zbiór 4 artykułów opublikowanych w trzech czasopismach wyróżnionych w JCR:

1. Pierozynski B., Piotrowska G., Mikołajczak T. Kinetics of electrooxidation of phenol on polycrystalline platinum. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2015, 17 (2), 128:132. **(IF=0,575, MNiSzW=15 pkt., udział 55%)**
2. Piotrowska G., Pierozynski B. Electrodegradation of phenol through continuous of synthetic wastewater on platinized titanium and stainless steel anodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 12, 4444-4455. **(IF=1,369, MNiSzW=20 pkt., udział 60%)**
3. Piotrowska G., Pierozynski B. Electrooxidation of phenol on carbon fibre-based anodes through continuous electrolysis of synthetic wastewater. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2018 20(1) 96-102. **(IF=0,550, MNiSzW=15 pkt., udział 70%)**
4. Pierozynski B., Piotrowska G. Electrochemical degradation of phenol and resorcinol molecules through the dissolution of sacrificial anodes of macro-corrosion galvanic cells, *Water*, 2018, 10, 770. **(IF=2,069, MNiSzW=30 pkt., udział 55%)**

Powyższy cykl publikacji stanowi bardzo wartościowe opracowanie, potwierdzają to również wysokie wskaźniki bibliometryczne – suma IF=4,56; a wartość punktowa według listy MNiSzW dla okresu 2013-2016 wynosi 80.



CELLENCE IN RESEARCH

Temat rozprawy został prawidłowo sformułowany, przeprowadzone badania dotyczą oceny skuteczności elektrodegradacji prostych węglowodorów pierścieniowych (fenolu i rezorcyny) występujących w ściekach przemysłowych. W badaniach wykorzystano syntetyczne ścieki przemysłowe i testowano różne zestawy elektrod. Eksperyment został prawidłowo zaplanowany - od poznania kinetyki procesu elektrodegradacji po analizę szczegółowych rozwiązań, a jego wyniki zostały opublikowane w cyklu publikacji, którego układ jest w pełni logiczny oraz zgodny z tematem rozprawy i w sposób wyczerpujący przedstawia wyniki badań służące osiągnięciu założonego celu.

Autorka rozprawy podjęła bardzo istotny temat dla ochrony i kształtowania środowiska, w szczególności dla poprawy efektywności oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających fenol, a być może również inne węglowodory, co w zdecydowanej mierze przysłuży się poprawie jakości wód powierzchniowych, do których często te ścieki są odprowadzane.

Celem badań było porównanie efektywności procesu w zależności od zastosowanego elektrolitu, wybór najlepszego materiału do budowy anody w tym procesie oraz zastosowanie układu makro-ogniwa korozyjnego do elektrodegradacji fenolu i rezorcyny.

W eksperymentach wykorzystano dwa typy elektrolitów (na bazie NaOH oraz H₂SO₄), pięć rodzajów anod (polikrystaliczny drut Pt, platynowany tytan Ti/Pt, stal kwasoodporna AISI, modyfikowane włókno węglowe CF, elektrografit). Do konstrukcji ogniwa galwanicznego wykorzystano dwa rodzaje anod – stop Al oraz stal węglową typ 1,0332, natomiast katodę wykonano w postaci dwóch płytek miedzianych. Stężenie fenolu i rezorcyny przyjęto jako 1×10^{-3} lub 1×10^{-4} mol x dm⁻³.

Eksperyment badawczy polegał na serii pomiarów skuteczności zmniejszenia stężenia wyjściowego analizowanych związków w różnych układach wykorzystujących przedstawione powyżej materiały. Autorka dysponowała aparaturą pozwalającą na prawidłowe wykonanie zaplanowanego procesu badawczego.

Pierwsza faza doświadczeń dotyczyła wpływu typu elektrolitu na intensywność procesu dla elektrody platynowej. Uzyskane wyniki zostały przedstawione i omówione w pierwszej publikacji i jednoznacznie wskazują, że proces ten znacznie intensywniej przebiega w środowisku kwaśnym, co ma również duże znaczenie praktyczne.

Kolejny eksperyment dotyczył efektywności procesu elektrodegradacji fenolu i został wykonany w formie doświadczenia wieloczynnikowego: dwa typy anod (Ti/Pt oraz AISI), dwie wartości natężenia prądu (100 i 200 mA), dwie wartości przewodnictwa właściwego (5 i 10 mS x cm⁻¹) oraz dwie wartości stężenia fenolu - 1×10^{-3} lub 1×10^{-4} mol x dm⁻³. Wyniki eksperymentu zostały zaprezentowane i prawidłowo przeanalizowane w publikacji oznaczonej nr 2. Jednoznacznie wykazano, że lepszą elektrodą jest Ti/Pt, na efektywność procesu

zasadniczy wpływ na czas jego trwania, natężenie prądu (to bezpośrednio wiąże się z większym kosztem prowadzenia procesu) oraz stężenie wyjściowe fenolu w ściekach. Uzyskane wyniki badań stanowią bardzo dobry materiał do poszukiwania optymalnych parametrów procesu w odniesieniu do ścieków przemysłowych zawierających fenol i mogących być podczyszczanymi tą metodą. Dodatkowe badania dotyczyły udziału substancji powstających w wyniku rozkładu fenolu i stanowią bardzo dobre uzupełnienie opisu procesu będącego przedmiotem eksperymentu.

Następne doświadczenie było kontynuacją poprzedniego dla kolejnych materiałów: anoda CF – 7 wariantów, anoda elektrografit, dwie wartości natężenia prądu (100 i 200 mA), oraz dwie wartości stężenia fenolu - 1×10^{-3} lub 1×10^{-4} mol \times dm⁻³. Wyniki eksperymentu zostały zaprezentowane i prawidłowo przeanalizowane w publikacji oznaczonej nr 3. W tym przypadku najkorzystniejsze rezultaty uzyskano dla anody CF modyfikowanej palladem oraz rutenem oraz dłuższego czasu trwania procesu, podobnie jak w poprzednim przypadku analizie poddano zawartość substancji powstających w czasie rozkładu fenolu.

Ostatni eksperyment dotyczył innej metody degradacji fenolu i rezorcyny z wykorzystaniem ogniwa galwanicznego zbudowanego z elektrod wykonanych z miedzi (katoda) i glinu lub żelaza (anoda). Wyniki tych badań zostały przedstawione w publikacji oznaczonej nr 4. Analizowano między inny wpływ stężenia poszczególnych zanieczyszczeń na skuteczność ich usuwania i o ile ze wzrostem stężenia fenolu skuteczność ta spadała, o tyle w przypadku rezorcyny uzyskano wynik przeciwny.

Przeprowadzone badania wraz z analizą uzyskanych wyników, pozwoliły na wykazanie celowości stosowania elektrodegradacji do usuwania fenolu i rezorcyny ze ścieków przemysłowych. Badania wykonane w warunkach laboratoryjnych pozwoliły na ocenę wielu czynników wpływających na efektywność tej metody. Eksperyment przeprowadzony w skali laboratoryjnej dostarczył danych pozwalających na przejście do skali technicznej w celu optymalizacji procesu i uzyskania technologii skutecznej a jednocześnie ekonomicznie uzasadnionej.

Drugim ważnym osiągnięciem Doktorantki jest analiza jakościowa produktów rozkładu fenolu w wyniku zastosowanego procesu, co dokładnie pozwala na określenie ewentualnego zagrożenia dla środowiska wodnego w wyniku odprowadzenia ścieków przemysłowych oczyszczanych tą metodą.

Uwagi krytyczne i dyskusyjne:

- w pracy nie podano, dlaczego zasadniczą część eksperymentu prowadzono przy pH = 7,0, jeśli w pierwszym doświadczeniu z elektrodą platynową wykazano, że proces ten efektywniej przebiega w środowisku kwaśnym,

- w pracy nie podjęto choćby jednej próby porównania np. najkorzystniejszych wyników uzyskanych dla ścieków syntetycznych z wynikami badań przeprowadzonych na ściekach rzeczywistych, co mogłoby wskazać na wpływ substancji występujących w tych ściekach na efektywność procesu.

Do najważniejszych osiągnięć rozprawy zaliczam:

- wykazanie większej skuteczności elektrodegradacji fenolu w środowisku kwaśnym,
- potwierdzenie wysokiej skuteczności zastosowanych elektrod (anod) w procesie degradacji fenolu, szczególnie elektrody Ti/Pt,
- wskazanie głównych czynników decydujących o skuteczności procesu elektrodegradacji fenolu: czas trwania procesu, natężenie prądu i stężenie początkowe,
- oznaczenie składu jakościowego produktów rozpadu fenolu w wyniku elektrodegradacji,
- wykazanie dużej skuteczności makro-ogniw galwanicznych w zakresie degradacji fenolu i rezorcyny, jak również korzystnego składu produktów końcowych, są to głównie kwasy maleinowy i szczawiowy oraz CO₂.

Podsumowanie

Oceniana rozprawa doktorska stanowi bardzo cenny przyczynek naukowy i ma niezaprzeczalne walory aplikacyjne. Uzyskane wyniki bezsprzecznie stanowią podstawy naukowe do opracowania technologii przyczyniających się do ochrony zasobów wodnych. Doktorantka wykazała się szeroką wiedzą teoretyczną oraz przeprowadziła szereg prawidłowo zaplanowanych i poprawnie metodycznie wykonanych eksperymentów. Doktorantka wykazała się umiejętnościami w zakresie analizy i dyskusji uzyskanych wyników, a tym samym w pełni opanowała umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Potwierdzeniem tego jest opublikowanie cyklu czterech publikacji stanowiących rozprawę w czasopiśmie o zasięgu światowym – wyróżnionych w JCR.

W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Grażyny Piotrowskiej spełnia wszystkie wymogi zawarte w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2017 poz. 1789) i wnioskuję o dopuszczenie jej do kolejnych czynności przewodu doktorskiego w dyscyplinie ochrona i kształtowanie środowiska.

Biorąc pod uwagę zakres przeprowadzonych badań oraz ich duże znaczenie naukowe i praktyczne, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Grażyny Piotrowskiej.

