

dr hab. inż. Mariusz Dudziak, prof. PŚ
Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
Tel./Fax.: 32 237 10 47
e-mail: mariusz.dudziak@polsl.pl

Gliwice, 20 grudnia 2018 r.

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Sabiny Ziembowicz
pt. „*Wykorzystanie alternatywnych katalizatorów w procesach chemicznego usuwania ftalanu
di-n-butylu z roztworów wodnych*”
wykonanej pod kierunkiem
dr hab. inż. Piotra Koszelnika, prof. PRz
w Zakładzie Inżynierii i Chemii Środowiska Wydziału Budownictwa, Inżynierii Środowiska
i Architektury Politechniki Rzeszowskiej w Rzeszowie

Podstawa opracowania

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Pana dr hab. inż. Bartosza Millera, prof. PRz - Prodziekana Wydziału Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury z Rzeszowa z dnia 13 grudnia 2018 roku.

Celowość podjęcia tematu

Zjawisko występowania małocząsteczkowych mikrozanieczyszczeń w środowisku człowieka jest powszechne. Dlatego poszukiwane są efektywne metody ich usuwania m.in. z różnych strumieni wodnych, w tym ze ścieków komunalnych lub przemysłowych, czy też odcieków składowiskowych. W ostatnich latach szczególną uwagę poświęca się zastosowaniu w tym zakresie tzw. procesów pogłębionego utleniania (z ang. *Advanced Oxidation Processes* – AOPs). Wspólną ich cechą jest generowanie rodników hydroksylowych (OH) o bardzo dużym potencjale utleniającym (2,80 V), które wchodzi w reakcję ze związkami organicznymi. Wśród procesów AOPs stosowanie tzw. odczynnika Fentona (mieszanina H_2O_2 i jonów Fe^{2+}) jest konkurencyjną metodą w stosunku do innych ze względu na jego prostotę, ogólną dostępność reagentów oraz brak konieczności stosowania specjalistycznej aparatury.

Chociaż prowadzone są również badania na opracowaniem różnych modyfikacji odczynnika Fentona.

Autorka przedstawionej do oceny rozprawy podjęła badania nad oceną klasycznego procesu Fentona oraz jego modyfikacji pod kątem rozkładu ftalanu di-n-butylu z wody i odcieków składowiskowych. Celowość podjęcia pracy doktorskiej o tej tematyce jest jak najbardziej uzasadniona, ponieważ wpisuje się we współczesne kierunki badań prowadzone w tym zakresie tematycznym.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca liczy 180 stron i zawiera 49 rysunków, 55 tabel oraz spis 308 cytowanych pozycji bibliograficznych.

Rozprawę podzielono na 7 podstawowych rozdziałów zawierających m.in. przegląd literaturowy, tezy i cele pracy, opis stosowanych metod badawczych, prezentację i dyskusję wyników badań, podsumowanie, wnioski oraz kierunki dalszych badań.

Wprowadzenie jest uzasadnieniem wyboru tematyki badawczej wynikającym z potrzeby rozwijania badań nad metodami pogłębionego utleniania, w tym w aspekcie usuwania trwałych małowcząsteczkowych mikrozanieczyszczeń organicznych. Doktorantka stwierdziła, że pomimo wielu zalet klasycznego procesu Fentona podejmuje się próby jego modyfikacji w celu zwiększenia efektywności działania i poprawy ekonomiki.

Przeгляд literaturowy przedstawia piśmiennictwo dotyczące występowania mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym ze szczególnym uwzględnieniem estrów kwasu ftalowego zwanych ftalanami. Opisano wybrane fizykochemiczne metody usuwania ftalanów z wody i ścieków. Z kolei podrozdział dotyczący procesu Fentona dotyczy zarówno opisu czynników wpływających na jego przebieg jak i przyczyn stosowania modyfikacji. Natomiast w ostatnim rozdziale w tej części pracy przedstawiono charakterystykę różnych osadów dennych oraz sposoby ich zagospodarowania. Doktorantka wskazała, że skład osadów dennych jest bardzo podobny do materiałów naturalnie występujących w środowisku, które już zastosowano jako heterogeniczne katalizatory w procesie Fentona. Stąd pomysł wykorzystania ich jako alternatywnych źródeł katalizatora w badaniach własnych.

W kolejnym rozdziale przedstawione zostały tezy i cele pracy. Na podstawie przeglądu literatury Doktorantka sformułowała następujące tezy pracy:

1. Istnieje możliwość skutecznego zastąpienia jonów Fe^{2+} w odczynniku Fentona innymi metalami przejściowymi (Cu^{2+} , Mn^{2+}) oraz mieszaniną tych jonów.

Zastosowanie wieloskładnikowych katalizatorów w odpowiednich ilościach i proporcjach zwiększy skuteczność utleniania ftalanu di-n-butylu w roztworach wodnych i jednocześnie może spowodować obniżenie wymagań dotyczących optymalnych parametrów reakcji.

2. Osady denne mogą być zastosowane jako katalizator heterogeniczny stanowiący źródło jonów metali przejściowych (Fe, Mn, Cu), które następnie już jako katalizator homogeniczny wchodzi w reakcję z nadtlenkiem wodoru tworząc odczynnik Fentona.
3. Możliwe jest efektywne wykorzystanie modyfikacji odczynnika Fentona z alternatywnym źródłem katalizatora do usuwania ftalanu di-n-butylu z odcieków składowiskowych.

Dla udowodnienia postawionych tez pracy Doktorantka zaplanowała bardzo obszerne badania naukowe, których głównym celem była ocena właściwości katalitycznych alternatywnych katalizatorów w procesie Fentona oraz zastosowanie katalizatorów endogennych i katalizatorów otrzymanych z osadów dennych, modyfikowanych jonami żelaza, manganu i miedzi do usuwania ftalanu di-n-butylu z roztworów wodnych.

Cele szczegółowe, które określają jednocześnie poszczególne etapy pracy były następujące:

1. Analiza i weryfikacja obecnego stanu wiedzy.
2. Opracowanie i walidacja metody izolacji i oznaczania ftalanu di-n-butylu w wodzie i odciekach składowiskowych.
3. Modyfikacja klasycznej, homogenicznej reakcji Fentona poprzez zastosowanie jonów Cu^{2+} i Mn^{2+} zamiast jonów Fe^{2+} .
4. Modyfikacja klasycznego procesu Fentona poprzez zastosowanie 2- i 3-składnikowych katalizatorów.
5. Modyfikacje naturalnych osadów dennych metodą wymiany jonowej i metodą impregnacji w celu uzyskania katalizatorów o różnej zawartości żelaza, manganu i miedzi.
6. Badanie właściwości katalitycznych naturalnych i zmodyfikowanych osadów dennych w procesie Fentona zastosowanego do usuwania ftalanu di-n-butylu z roztworów modelowych.
7. Zastosowanie wybranych osadów dennych do usuwania ftalanu di-n-butylu z odcieków składowiskowych w heterogenicznym procesie Fentona.

Część badawcza zawiera charakterystykę fizykochemiczną ftalanu di-n-butyłu (skrót DBP), czyli związku będącego przedmiotem badań. Wybór ten jest słuszny, ponieważ jest on bardzo często identyfikowany w środowisku człowieka, w tym w ściekach, odciekach składowiskowych, różnych ekosystemach wodnych jak i w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Badania prowadzono z wykorzystaniem zarówno modelowych jak i rzeczywistych roztworów wodnych, w tym odcieków składowiskowych do których dodawano wzorzec ftalanu. Skuteczność procesu oczyszczania badano stosując analizy fizykochemiczne i chromatograficzne. W części badawczej opisano również przebieg badań dotyczących zastosowania homogenicznego i heterogenicznego procesu Fentona do usuwania DBP.

Prezentację i analizę wyników badań rozpoczyna opis opracowanej metody oznaczania ftalanu di-n-butyłu w roztworach wodnych z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Oznaczenie chromatograficzne prowadzono stosując metodę wzorca wewnętrznego, którym był benzoesan benzylu. W celu wydzielenia analitu z matrycy wodnej zastosowano ekstrakcję do fazy stałej. Doktorantka określiła, że przyjęta procedura analityczna jest skuteczna zarówno w przypadku oznaczania DBP w wodzie jak i w odciekach składowiskowych, a odzysk wzorca wynosił od 85 do 101% dla zakresu stężeń od 0,05 do 7,5 mg/dm³. Parametry statystyczne opisujące procedurę były również na bardzo dobrym poziomie. Dla przykładu, wyznaczone odchylenie standardowe dla 6 powtórzeń poszczególnych oznaczeń nie przekraczało 5%.

Następnie w pracy przedstawiono wyniki dotyczące zastosowania klasycznego procesu Fentona w aspekcie rozkładu ftalanu di-n-butyłu. Wyznaczono najkorzystniejszą dawkę zarówno katalizatora jak i utleniacza oraz dobrano odczyn roztworu. W ostatnim etapie badano wpływ stężenia DBP na skuteczność procesu. Doktorantka wykazała, że przy pH r-ru 3,0 oraz dawce katalizatora i utleniacza wynoszącej odpowiednio 2,5 mmol/dm³ i 50 mmol/dm³ (najkorzystniejsze parametry procesu) rozkład badanego ftalanu zależał od jego początkowego stężenia. Skuteczność procesu obniżała się wraz ze zwiększeniem stężenia związku w roztworze.

Następny rozdział pracy omawia bardzo istotne z punktu tematyki rozprawy wyniki badań dotyczące modyfikacji klasycznego procesu Fentona poprzez zastosowanie alternatywnych katalizatorów w aspekcie rozkładu DBP w roztworach wodnych. Stosowano jony Cu²⁺ i Mn²⁺ zamiast jonów Fe²⁺ oraz ich mieszaniny jedno- i wieloskładnikowe (różne kombinacje Cu²⁺, Mn²⁺ i Fe²⁺). Doktorantka wykazała, że jest możliwe zastosowanie w odczynniku Fentona innych alternatywnych katalizatorów zamiast Fe²⁺. Szczególnie

istotnym osiągnięciem jest udokumentowanie zasadności stosowania w tym zakresie mieszanin dwóch lub trzech rodzajów jonów, co pozwala na wyeliminowanie tych czynników lub parametrów, które często ograniczają praktyczne zastosowanie klasycznego procesu Fentona w przemyśle.

Dalszy rozdział pracy dotyczy oceny zastosowania dwóch różnych naturalnych osadów dennych (ze Zbiornika Rzeszów i z Soliny) jako katalizatorów w procesie Fentona w aspekcie rozkładu ftalanu di-n-butylu. Osady denne były stosowane bez i po modyfikacji. W modyfikacji osadów dennych stosowano wymianę jonową i impregnację. Brakuje mi jednak informacji na temat szczegółów prowadzenia procesów modyfikacji osadów dennych, a przede wszystkim ich impregnacji. Doktorantka udokumentowała, że osady denne mogą być zastosowane jako katalizator heterogeniczny stanowiący źródło jonów żelaza, manganu i/lub miedzi. Osady denne można również skutecznie modyfikować w celu otrzymania różnych katalizatorów. Stanowi to jednocześnie nowy sposób ich zagospodarowania.

W ostatniej części badawczej Doktorantka zweryfikowała otrzymane wyniki badań oczyszczając porównawczo surowe i wstępnie oczyszczone odcieki składowiskowe do których dodano wzorzec badanego ftalanu. Próbę porównawczą stanowił roztwór przygotowany na bazie wody zdejonizowanej. Uzyskane rezultaty pozwoliły na stwierdzenie, że proces Fentona może być stosowany jako metoda wstępnego oczyszczania odcieków, które charakteryzują się wysokimi stężeniami związków organicznych.

Przedostatni rozdział pracy zawiera podsumowanie i zestawienie najważniejszych osiągnięć Doktorantki, które zostały wskazane w 11-punktowych wnioskach szczegółowych.

W ostatnim rozdziale przedstawiono możliwe kierunki dalszych badań.

Merytoryczna ocena rozprawy

Zdaniem recenzenta tematyka pracy jest oryginalna, aktualna i interesująca. Praca doktorska jest napisana poprawnie oraz została podzielona na logicznie ułożone rozdziały. Praca jest również bogato ilustrowana oraz wykorzystuje dużo najnowszej i trafnie dobranej literatury. Na uwagę zasługuje zrealizowanie bardzo obszernego programu badań. Za główne osiągnięcia Autorki pracy uważam:

- opracowanie i walidację procedury analitycznej oznaczania ftalanu di-n-butylu w roztworach wodnych,
- określenie możliwości zastąpienia w odczynniku Fentona jednoskładnikowego katalizatora dwu- i trzy- składnikowymi mieszaninami metali (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}),

które w równoważnej dawce pozwalają na osiągnięcie wyższej efektywności rozkładu badanego ftalanu,

- wykazanie, że osady denne mogą być zastosowane jako katalizator heterogeniczny w procesie Fentona, w tym jest możliwość prowadzenia ukierunkowanej ich modyfikacji.

Uwagi dyskusyjne

Po zapoznaniu się z pracą nie wnoszę uwag krytycznych. W dalszej części recenzji przedstawię natomiast kilka uwag jakie nasunęły mi się podczas lektury pracy, które są istotne dla dalszej dyskusji podczas publicznej obrony:

- W opisie analiz chromatograficznych nie podano informacji na temat granicy odpowiednio wykrywalności i oznaczalności ftalanu di-n-butylu. Proszę podać sposób wyznaczania tych parametrów? W przypadku posiadania informacji szczegółowych proszę podać te wartości dla oznaczanego w pracy ftalanu.
- Doktorantka rozważyła różne parametry prowadzenia procesu Fentona za wyłączeniem temperatury. Jaki może być wpływ temperatury na ten proces?
- Czy przed dodaniem wzorca ftalanu di-n-butylu do odcieków składowiskowych oceniano je w aspekcie występowania tego mikrozanieczyszczenia?
- Proszę przedstawić ogólną ideę reaktora w którym można by było realizować proces Fentona?

Podsumowanie i wniosek końcowy

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, że bardzo dobrze oceniam przedstawioną do recenzji pracę. Na tę ocenę zasługuje teoretyczny i doświadczalny wkład Doktorantki. Zamieszczone w recenzji uwagi mają charakter dyskusyjny. Uważam, że mgr inż. Sabina Ziembowicz opisała oryginalny problem naukowy mający istotne znaczenie w inżynierii środowiska, który został jasno sformułowany w przedłożonej rozprawie doktorskiej pt. *„Wykorzystanie alternatywnych katalizatorów w procesach chemicznego usuwania ftalanu di-n-butylu z roztworów wodnych”*. W swojej pracy Doktorantka wykazała wiedzę zarówno w zakresie technologii oczyszczania strumieni wodnych jak i instrumentalnych metod analitycznych oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca mgr inż. Sabiny Ziembowicz spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące ustawowe przepisy. Wnoszę o przyjęcie pracy przez Radę Wydziału Budownictwa, Inżynierii środowiska i Architektury w Rzeszowie i dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.

Wnioskuje także o wyróżnienie ocenionej pracy doktorskiej. Biorę tu pod uwagę przede wszystkim organizację i realizację bardzo obszernego programu badań, co wymagało od Doktorantki szerokiej wiedzy nie tylko w zakresie tematyki podjętego problemu naukowego, ale również w zakresie różnych metod i technik badawczych.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a large, stylized initial 'P' followed by a series of loops and a long horizontal stroke extending to the right.