



INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ Warszawa

Prof. dr hab. inż. Andrzej G. Chmielewski

Warszawa, 18.07.2023

Recenzja

pracy doktorskiej Pana mgr inż. Grzegorza Matyszczaka „Badanie i modelowanie procesu elektro-Fentona”

Praca została wykonana pod kierunkiem promotora Pana prof. dr hab. inż. Krzysztofa Krawczyka w Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej.

Nieoczyszczone lub niezbyt dobrze oczyszczone ścieki mogą być szkodliwe dla człowieka, zwierząt i całej biosfery, z wielu przyczyn. Oprócz patogenów, mogą zawierać metale ciężkie lub/ oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Wiele z tych związków organicznych nie podlega degradacji w wyniku stosowania biologicznych metod oczyszczania ścieków. W takim przypadku bardziej efektywne stają się Advanced Oxidation Technologies (AOT), Zaawansowane Technologie Utleniania. Oferowane są różne generyczne rozwiązania opierające się o ogólne rodzaje AOT, które obejmują: ozonowanie; procesy Fentona i foto-Fentona oraz elektro-Fentona (EF); procesy fotolizy i utleniania chemicznego oparte na stosowaniu promieniowania UV; procesy fotokatalityczne; kawitację hydrodynamiczną, wykorzystanie promieniowania jonizującego i inne. Ogólnie Procesy Zaawansowanego Utleniania/Redukcji (Advanced Oxidation/Reduction Processes AOP/R) opierają się na wyjątkowej reaktywności wytwarzanych in-situ wolnych rodników o właściwościach utleniających lub redukcyjnych. Wśród nich dominują procesy oparte na wytwarzaniu silnie utleniających rodników hydroksylowych $\cdot\text{OH}$.

Bardzo zaawansowaną odmianą procesu Fentona jest proces elektro-Fentona (EF). Jest to elektrochemiczny proces zaawansowanego utleniania oparty na generowaniu in situ rodników hydroksylowych ($\cdot\text{OH}$) w sposób elektrokatalityczny. Odczynniki potrzebne do wytworzenia $\cdot\text{OH}$ są tworzone (H_2O_2) lub regenerowane (Fe^{2+} jako katalizator) metodą elektrochemiczną, w przeciwieństwie do chemicznego procesu Fentona, który wymaga dozowania odczynników. Proces ten wykazał wysoką

wydajność poprzez skuteczne niszczenie kilku rodzajów trwałych mikrozanieczyszczeń. Jego rozwój postępował w ciągu ostatnich dwu dekad jako czysta i skuteczna technika oczyszczania ścieków. Wszystkie procesy AOP, w szczególności proces EF, opierają się na generowaniu rodnika $\cdot\text{OH}$, którego reaktywność jest quasi nioselektywna w stosunku do cząsteczek organicznych. Od kilkudziesięciu lat zwykle proponowane były trzy mechanizmy działania $\cdot\text{OH}$: (1) reakcje przeniesienia elektronu, (2) abstrakcja atomu wodoru, (3) reakcje elektroujemne - addycja elektrofilowa do wiązania nienasyconego, ostatnio zaobserwowano również możliwość wystąpienia (4) substytucji ipso. Mimo tego, że konwencjonalny proces EF okazał się skutecznym procesem wydajnej degradacji/mineralizacji toksycznych i/lub trwałych zanieczyszczeń organicznych, nadal ma on pewne wady dla dalszego rozwoju na skalę przemysłową. Obecnie badania skupiły się na poprawie jego skuteczności i przydatności, głównie poprzez modyfikację niektórych parametrów operacyjnych; ulepszono materiał elektrody i konfiguracji reaktora, a także połączenie z innymi metodami oczyszczania.

Dlatego też, uważam wybór tematyki będącej przedmiotem opiniowanej pracy doktorskiej za ważny i wpisujący się w aktualne trendy badawcze oraz technologiczne, związane z tworzeniem podstaw jednej z ważnych technik z rodziny AOT.

W jej ramach porównywano aktywność pięciu różnych katalizatorów zastosowanych w procesie elektro-Fentona do rozkładu dwóch barwników organicznych – żółcieni metanilowej i zieleni bromokrezolowej – mających różną budowę strukturalną. Monitorowanie rozkładu barwników organicznych prowadzono poprzez pobór próbek i pomiar absorbancji przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji dla danego barwnika.. Dla obu degradowanych barwników zmianę ich stężenia określano na podstawie spadku wartości absorbancji mieszaniny reakcyjnej, z wykorzystaniem wcześniej przygotowanej krzywej kalibracyjnej. Badanymi katalizatorami były Fe^{2+} , Ni^{2+} , Ce^{3+} , Mn^{2+} oraz Co^{2+} . W przypadku rozkładu żółcieni metanilowej wyższe wartości stopnia przemiany, od uzyskiwanych z użyciem klasycznego katalizatora Fe^{2+} , otrzymano w przypadku zastosowania kationów Ni^{2+} i Co^{2+} . Użycie katalizatorów Mn^{2+} oraz Ce^{3+} prowadziło do zmniejszenia efektywności procesu względem uzyskiwanej z wykorzystaniem klasycznego procesu EF. Natomiast w przypadku rozkładu zieleni bromokrezolowej wszystkie wymienione powyżej katalizatory okazały się bardziej skuteczne w działaniu w porównaniu do Fe^{2+} . W

oparciu o tę obserwację Doktorant wysuwa tezę, że stosowane katalizatory wykazują zróżnicowaną aktywność w zależności od struktury i składu badanego związku organicznego, co świadczyć może o występowaniu oddziaływań między kationami, a cząsteczkami badanego substratu.

Dodatkowo w ramach pracy badano dwa inne katalizatory które mogły zmieniać swój stopień utlenienia o dwie jednostki, w trakcie przebiegu procesu elektro-Fentona, stąd nazwano je dwu-elektronowymi, w przeciwieństwie do jedno-elektronowych wymienionych wcześniej. Były to kationy Sn^{2+} i Bi^{3+} . Stwierdzono, że kationy Sn^{2+} i Bi^{3+} są bardziej aktywne od kationu Fe^{2+} w przypadku rozkładu żółcieni metanilowej. Z kolei oba te kationy wykazują znacznie gorszą aktywność w procesie rozkładu zieleni bromokrezolowej w porównaniu do uzyskiwanej z użyciem Fe^{2+} .

Kolejnym etapem pracy doktorskiej było wyprowadzenie modelu kinetycznego procesu elektro-Fentona, w oparciu o dane literaturowe opisujące mechanizm rozpadu cząsteczek organicznych, przy założeniu etapu limitującego szybkość procesu. Opracowany model oparty jest o pięć reakcji chemicznych, został dopasowany do uzyskanych danych doświadczalnych uzyskanych dla dwóch barwników o różnej budowie strukturalnej. Model ten obejmuje pięć równań, odnoszących się do wspomnianego zapisu równań chemicznych (str.36). Dopasowanie wyznaczonych funkcji przedstawiających zmianę stężenia reagentów w czasie, z danymi eksperymentalnymi przeprowadzono poprzez minimalizowanie różnicy w tych wartościach. W tym celu wykorzystano dwie metody obróbki wyników. Pierwsza z nich polegała na arbitralnym przyjmowaniu wartości parametrów i zmienianiu ich w zależności od uzyskanego stopnia zgodności z danymi pochodzącymi z eksperymentu. Ta metoda została zastosowana w przypadku danych uzyskanych dla wyników badań rozkładu żółcieni metanilowej. Drugi sposób podejścia do analizy wyników doświadczeń wykorzystano w przypadku badań rozkładu zieleni bromokrezolowej – polegał on na zastosowaniu algorytmów optymalizacyjnych. Wyznaczone wartości parametrów modelu dla różnych katalizatorów i badanych barwników organicznych zestawiono tabelarycznie. W ramach pracy zaproponowano także rozszerzenie modelu kinetycznego o chemiczne oddziaływania kationów, stosowanych jako katalizator, z cząsteczkami rozkładanych barwników, prowadzące do powstawania kompleksów. W tym przypadku założono, że powstawanie takich związków prowadzi do dezaktywacji

kationów. Oznacza to, że w postaci skompleksowanej nie są one zdolne do uczestniczenia w innych reakcjach, a w szczególności kation M^{n+} nie może reagować z nadtlakiem wodoru, podczas gdy kation M^{n+1} nie może ulegać regeneracji na katodzie. Równania kinetyczne dla tego modelu zestawiono na str. 41. . Rozszerzony model pozwalał na lepsze dopasowanie krzywych wyznaczonych teoretycznie do danych uzyskanych na drodze eksperymentu.

W końcowej części pracy przedstawiono wyniki badań zastosowania zmodyfikowanych katod w procesie elektro-Fentona. Katody były modyfikowane poprzez sonochemiczne naniesienie warstw jednego z dwu typów siarczków cyny, tj. SnS lub SnS₂. Tę część pracy poprzedzał dość obszerny opis otrzymywania na drodze syntezy sonochemicznej siarczków cyny SnS oraz SnS₂, z wykorzystaniem reagentów, którymi były chlorki cyny oraz tioacetamid stanowiący źródło siarki. Jest to pewien wtęret w spójny tematycznie opis działań zgodnych z tytułem rozprawy. Można jednak przyjąć, że jego zamieszczenie wynika z chęci przedstawienia prac wykonanych dla potrzeb przygotowania zmodyfikowanej elektrody, do czego potrzebna była również identyfikacja właściwości stosowanego materiału. Obserwowany wzrost stopni przemiany w procesie elektro-Fentona prowadzonego z użyciem zmodyfikowanych katod sugeruje, że cząstki SnS mogą wzmacniać obie reakcje katodowe (bądź tylko jedną z nich), podczas gdy cząstki SnS₂ w jakiś sposób mogą je ograniczać.

Przedstawiona do oceny praca, zawiera autoreferat oraz odbitki pięciu prac opublikowanych w dobrych zagranicznych czasopismach naukowych, posiadających wysoką wartość IF;

[A1] G. Matyszczak, A. Sędkowska, S. Kuś. Comparative degradation of Metanil Yellow in the electro-Fenton proces with different catalysts: A simplified kinetic model study. *Dyes and Pigments* 174, 2019, 108076,

[A2] G. Matyszczak, K. Krzyczkowska, K. Krawczyk. Removal of Bromocresol Green from aqueous solution by electro-Fenton and electro-Fenton-like processes with different catalysts: laboratory and kinetic model investigation. *Water Science & Technology* 84, 2021, 3227-3236,

[A3] G. Matyszczak, K. Krzyczkowska, A. Fidler. A novel, two-electron catalysts for the electro-Fenton process. *Journal of Water Process Engineering* 36, 2020, 101242,

[A4] G. Matyszczyk, P. Jóźwik, E. Polesiak, M. Sobieska, K. Krawczyk, C. Jastrzębski, T. Płociński. Sonochemical preparation of SnS and SnS₂ nano- and micropowders and their characterization. *Ultrasonics Sonochemistry* 75, 2021, 105594, doi: 10.1016/j.ultsonch.2021.105594. IF 9.336

[A5] G. Matyszczyk, A. Fidler, E. Polesiak, M. Sobieska, K. Ławniczak-Jabłońska, P. Kuźmiuk, K. Morawiec, W. Zajkowska. Application of sonochemically synthesized SnS and SnS₂ in the electro-Fenton process: Kinetics and enhanced decolorization. *Ultrasonics Sonochemistry* 68, 2020, 105186, doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105186. IF 9.336.

Autoreferat liczy 70 stron, został dobrze przygotowany i w sposób przejrzysty przynosi opis prowadzonych badań i ich wyników, tekst odnosi się bezpośrednio do materiałów zawartych w w/w publikacjach. Załączony wykaz literatury cytowanej i wykorzystanej w pracy, zawiera 111 pozycji i został doprowadzony do roku 2021.

We wszystkich publikacjach będących częścią przedstawionej do oceny rozprawy, Autor znajduje się na pierwszej pozycji, a załączone oświadczenia współautorów wskazują na Jego wiodącą rolę w przeprowadzeniu opisanych w nich prac.

Mgr inż. Grzegorz Matyszczyk poza publikacjami składającymi się na rozprawę doktorską, posiada znaczący dorobek naukowy. Jest współautorem 14 dobrych publikacji naukowych i trzech rozdziałów w monografiach, 5 patentów oraz zgłoszeń patentowych. Brał udział w realizacji projektów badawczych i uzyskał szereg nagród poczynając od laurów 59. Olimpiady Chemicznej.

Uwagi krytyczne i dyskusyjne dotyczące pracy.

Praca dotyczy badania mechanizmów procesu z wykorzystaniem systemów modelowych, mających na celu wykazanie i sprawdzenie pewnych tez badawczych. Oczywiście prace te i ich wyniki zostały ocenione przez recenzenta bardzo pozytywnie. Jednakże jak wspomina sam Autor stosowany opis zjawisk jest bardzo uproszczony. W rzeczywistości mechanizmy rozkładu przedstawione na Rys.9 przedstawiają bardzo idealistyczny obraz całkowitego rozkładu związków organicznych do końcowych produktów CO₂ i H₂O. Oczywiście powstaje również szereg innych produktów, co

zresztą sygnalizuje sam Autor pracy (str.33 – „Związek organiczny + $xOH^{\cdot-}$ → → CO_2 + H_2O + inne produkty” (5)). W pracy przyjęto zatem stosowany przez wielu badaczy = opis procesu uwzględniający kinetykę powstawania oraz zaniku indywiduów chemicznych, w tym reaktywnych rodników i uproszczone potraktowanie (równanie (5)) znacznie bardziej skomplikowanego przebiegu reakcji dotyczących transformacji związku organicznego. Dlatego też, nie umniejszając naukowych osiągnięć opisanych w pracy, a dotyczących efektywności działania różnych „jedno- i dwu-elektronowych” katalizatorów oraz przygotowania i badań zmodyfikowanej katody, nie można zgodzić się z twierdzeniem : „Proces elektro-Fentona jest bardzo złożony, jednak możliwy jest jego realistyczny opis za pomocą stosunkowo prostego modelu kinetycznego zawierającego jedynie trzy parametry.” Model ten, jak i wiele podobnych nie daje odpowiedzi na pytania dotyczące możliwości praktycznego zastosowania AOPs w odniesieniu do rzeczywistych ścieków. Związki, które zgodnie z powstającymi przepisami należy usuwać ze ścieków, to poza barwnikami, pestycydami, farmaceutykami, związki perfluorowane, detergenty i szereg innych. Szczególną uwagę zwraca się na związki zaburzające gospodarkę hormonalną, najczęściej wykazujące aktywność estrogenną, zbliżoną do działania żeńskich hormonów płciowych (np. 17β -estradiol) lub anti-estrogenną, a także anti-androgeną, polegającą na hamowaniu działania męskich hormonów płciowych, np. (polichlorowane bifenylole PCB, dioksyny, a także bisfenol A, ftalany, alkilofenole, parabeny oraz liczne pestycydy i farmaceutyki). Występują one w roztworze, będącej matrycą wieloskładnikową, co proces oczyszczania czyni jeszcze bardziej skomplikowanym. W Instytucie w którym pracuje recenzent. ale i w licznych ośrodkach zagranicznych, monitorowanie stężenia i identyfikację produktów degradacji prowadzi się za pomocą analizy LC/MS, wykorzystując chromatograf HPLC (u nas Agilent Infinity 1290) ze spektrometrem masowym (u nas Agilent 6530 Q-TOF wykorzystujący jonizację typu „electrospray” (ESI)). Granica wykrywalności dla pomiarów LC/MS jest oceniona na $1,76 \mu g L^{-1}$. Należy podkreślić, że badania do których się odwołuje recenzent dotyczą innego typu AOT, ale dla całej tej kategorii technik zasady ich oceny przydatności technologicznej są podobne. Mając do dyspozycji te bardzo czułe i selektywne techniki analityczne, możliwa jest identyfikacja dużej ilości produktów powstających w procesie rozkładu, również tych występujących w postaci jonowej. W kolejnym etapie, na podstawie zidentyfikowanych produktów rozkładu opracowuje się najbardziej prawdopodobny schemat procesu

rozkładu badanego zanieczyszczenia. Znajomość dokładnej drogi rozkładu może być bardzo pomocna w procesie optymalizacji procesu technologicznego i ewentualnym wytypowaniu związków odpowiedzialnych za wzrost toksyczności. Bo nawet pomiary stężeń nie są wystarczające do oceny efektywności procesu i możliwości jego stosowania w praktyce. Bardzo ważnym działaniem jest, w każdym przypadku, uzupełnienie badań wydajności procesu o monitoring toksyczności w oparciu o testy bioindykacyjne lub cytotoksyczność, co pozwala już na etapie badań wstępnych wnioskować o potencjalnych możliwościach zastosowania procesu w praktyce. Wzrost toksyczności, jest zjawiskiem niepożądanym i dyskwalifikuje proces co do jego zastosowań związanych z oczyszczaniem wód pitnych i ścieków. Oczywiście taki zakres prac nie był wymagany w odniesieniu do zagadnień badanych w niniejszej pracy, ale Doktorant, czy inni Współautorzy przytaczanych prac winni brać opisane powyżej procedury pod uwagę, w dalszych pracach, szczególnie prowadzących do wdrożenia techniki w praktyce.

Uwagi dotyczące spraw formalnych i szczegółowych.

1. W przypadku wzorów i równań w pracach monograficznych i publikacjach stosuje się numerowanie ich kolejności, pozwala to na łatwą ich lokalizację w opisach (zastosowano ten system zaledwie na stronie 33 i zresztą w załączonych publikacjach).

2. Brak w pracy spisu stosowanych symboli oraz oznaczeń i ich wymiarów.

3. Symbole i zapis wzorów chemicznych, przemawiają swoim językiem. Kropkę oznaczającą rodnik winniśmy stawiać przy tlenie - 'OH, a nie jak w pracy - OH', taki zapis wynika z faktu, że atom tlenu posiada, powodujący dużą reaktywność indywiduum, niesparowany elektron $\text{H}-\ddot{\text{O}}\cdot$.

4. Prośba o wyjaśnienie zapisu stosowanego w równaniu na str.36 ($d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt$, jaki wymiar ma wielkość I_0 ? wg [A1] jest to „The rate of reaction of the generation of hydrogen peroxide (6) has been taken as the initial current at the start of the reaction, I_0 .” chyba powinien występować związek tej wielkości z prawem elektrolizy Faradaya.

5. W przypadku rozkładu zieleni bromokrezolowej do obróbki wyników pomiarów Autor zastosował metodę globalnej optymalizacji, jaką jest algorytm genetyczny. To zagadnienie jest szerzej omówione w pozycji [A2] i w obliczeniach

wykorzystywana jest funkcja $f(x) = \sum ((x_{m,t} - x_{e,t})^2)$, oznaczona numerem (11) we wspomnianej publikacji. Czym stosowana metoda różni się od metody najmniejszych kwadratów ?

6. W rozdziale dotyczącym syntezy siarczków cyny (str.46), Autor wykorzystał do charakteryzacji otrzymanych produkty reakcji m.in. spektrofotometrię UV-Vis, odwołuje się do tych pomiarów w publikacji [A5]; „The absorbance spectra of diluted transparent suspensions in CHCl_3 of synthesized powders were recorded within the wavelength range of 400–1100 nm using a spectrophotometer Model Perkin-Elmer Lambda 20.” Rozumiem, że ta część dotyczyła charakterystyki cząstek ciała stałego. Jakie informacje spodziewał się Autor uzyskać w wyniku tych pomiarów ?

7. Zmierzone stężenia barwnika w trakcie przebiegu procesu elektro-Fentona pozwoliły na wyznaczenie wartości stałych kinetycznych dla trzech różnych katod (miedzianej, pokrytej SnS oraz pokrytej SnS_2) które następnie zostały przetransformowane zgodnie z równaniem kinetyki pierwszego rzędu (str.54). Jednakże zgodnie zapisem podanym na stronie 36 (i tu kłania się potrzeba numerowania równań), reakcja rozkładu związku organicznego jest reakcją rzędu drugiego.

Reasumując, stwierdzam, że mgr inż. Grzegorz Matyszczyk przedstawił pracę doktorską, zawierającą wyraźne elementy nowości naukowej. W swych eksperymentach wykorzystał bardzo szeroki wachlarz metod eksperymentalnych oraz obliczeniowych. Wykazał wiele pomysłowości w przygotowywaniu eksperymentu oraz prowadzeniu syntez związków nieorganicznych wraz z wykorzystaniem nowoczesnych metod charakteryzacji ich właściwości. Poza publikacjami będącymi podstawą pracy doktorskiej posiada wartościowy dorobek naukowy.

Przedstawiona do oceny praca doktorska obejmująca autoreferat oraz załączone publikacje (z określonym udziałem Doktoranta) spełnia wszelkie wymagania, określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r., poz. 882 i 1311 oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz.1669). Praca spełnia wymogi prac realizowanych w ramach dziedziny nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna. W związku z tym

pozytywnym wnioskiem końcowym, wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Grzegorza Matyszczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Andrzej G. Chmielewski

podpisano elektronicznie