

Łódź, 10.12.2017

Prof. Władysław Kamiński Ph.D., D.Sc.
Lodz University of Technology
Faculty of Process and Environmental Engineering
Department of Process Thermodynamics

REVIEW

of doctoral thesis *Use of Persulfates for Degradation of Organic Pollutants* by Stanisław Waclawek, completed at the Technical University of Liberec, Faculty of Mechatronics, Informatics and Interdisciplinary Studies.

Supervisor: Prof. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.

Purpose of the research

Contemporary advances in technology, including chemical technology, have brought substantial improvement in the quality of life, but also new challenges regarding the treatment of wastewater, contaminated with various products and intermediates such as dyes, pharmaceuticals, cosmetics, pesticides, disinfectants, personal hygiene products, etc. Concentration of these substances in wastewater can vary from a few nanograms to milligrams per liter and thus cause serious environmental issues. Organic substances can be toxic to living organisms, change DNA, affect fertility, etc. In order to remove them from wastewater, advanced oxidation methods are commonly used, including the photo-Fenton reaction, ozone as well as photo- and photocatalytic oxidation processes.

Recent years have seen a growing interest in the oxidation processes employing peroxydisulfate (PDS) and peroxymonosulfate (PMS). These substances are among the most potent oxidants used to remove organic contaminants from wastewater and sewage. PDS and PMS are relatively stable chemical compounds, suitable for storage. They can be activated by alkalies, UV radiation, heat and transition metals to produce highly active sulfate radicals. Once activated, they become strong oxidizing agents.

In my opinion, the neutralization of organic compounds is a well-selected topic suitable for a doctoral thesis.

Scope of the thesis

The thesis contains a list of abbreviations, an introduction and a theoretical part referring to selected primary sources and comprising subchapters 3.1, 3.2, 3.3 and 3.4. Subchapter 3.1 describes the chemical and physical properties of persulfates. Subchapter 3.2 explains the mechanisms of their activation, including homogeneous and heterogeneous activation with the help of catalysts, activation with alkalies, electro-activation and other possible activation methods. Subchapter 3.3, titled "Determination methods", examines the analytical determination of PDS and PMS concentrations in water solutions. Subchapter 3.4 investigates the mechanisms of PDS- and PMS-based decontamination such as direct and radical oxidation.

Oxidation of organic contaminants does not neutralize them completely. Moreover, it yields certain oxidation products that can harm the environment. Therefore, the evaluation of toxicity of oxidized wastewater is a very important part of the research. This issue is discussed in subsection 3.4.3. This part of the work is exceptionally well written with its pragmatic and straightforward character, accompanied by tables, figures and rich bibliography.

Chapter 4 presents the factual results of removing organic contaminants from aqueous solutions.

During the doctoral research, 8 papers co-authored by Stanisław Wacławek were published in world recognized journals such as *Environmental Science and Pollution Research* (IF=2.760), *Desalination and Water Treatment* (IF=1.272), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (IF=2.653), *Chemical Engineering Journal* (IF=5.310), *Environmental Technology* (IF=1.760), *Chemical Papers* (IF=1.326), *Water Environment Research* (IF=0.659), *Ecological Chemistry and Engineering S* (IF=0.552). The full bibliographic information is available in the manuscript. As mentioned in the manuscript, another three articles are currently under preparation or review. All the publications are related to the leading topic, namely the use of persulfates for degradation of organic pollutants.

The manuscript examines the following four references in closer detail:

1. Wacławek, S., Antoš, V., Hrabák, P., Černík, M., and Elliott, D. (2016). Remediation of hexachlorocyclohexanes by electrochemically activated persulfates. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 765–773.

2. Waclawek, S., Antoř, V., Hrabák, P., and Černík, M. (2016). Remediation of hexachlorocyclohexanes by cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate. *Desalination and Water Treatment* 57:54, 26274-26279.
3. Waclawek, S., Grübel, K., and Černík, M. (2015). Simple spectrophotometric determination of monopersulfate. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 149, 928–933.
4. Waclawek, S., Grübel, K., Dennis, P., Vinod, V. T. P., and Černík, M. (2016). A novel approach for simultaneous improvement of dewaterability, post-digestion liquor properties and toluene removal from anaerobically digested sludge. *Chem. Eng. J* 291, 192–198.

Publications No 1,2 and 4 demonstrate and interpret the experiments confirming the capability of activated PDS and PMS to oxidize organic compounds. Publication No 3 is about spectrophotometric determination of monopersulfate.

Final conclusions

Stanisław Waclawek's doctoral thesis meets high scientific standards while taking a novel approach to the oxidation of organic compounds with the help of peroxydisulfate and peroxymonosulfate, which have proven effective with regard to the neutralization of HCH isomers. The spectroscopic method developed for determining peroxymonosulfate concentrations, used successfully in the experiments, is the author's additional achievement. The research is very promising and as such can be continued.

The stated goal of the thesis has been accomplished and I recommend accepting it without further comments. In recognition of its scope and the number of articles published in widely acclaimed journals I consider the thesis to be of exceptional quality.

Łódź, 10.01.2017



Prof. Władysław Kamiński

Posudek oponenta doktorské disertační práce

Autor: Mgr. Inż. Stanisław Wacławek
Název: Využití persulfátu pro odbourávání organických látek
Instituce: Technická univerzita v Liberci, Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií
Studijní program: P3901 Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: 3901V055 Aplikované vědy v inženýrství

Oponent: doc. RNDr. Josef Zeman, CSc.
Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav geologických věd
Kotlářská 2, 611 37 Brno
e-mail: jzeman@sci.muni.cz, tel.: 549 498 295

Předkládaná doktorská disertační práce „Využití persulfátu pro odbourávání organických látek“ má rozsah 101 číslovaných stran. Do textu je zařazeno 5 obrázků a 7 tabulek. Pro vypracování práce použil doktorand 222 literárních pramenů. Práce je doplněna čtyřmi publikacemi v impaktovaných časopisech.

Z obsahového hlediska je práce v principu rozdělena na dvě části. V první části, která obsahuje *Introduction* a *Theoretical part* uvádí autor čtenáře do problematiky oxidačního rozkladu organických kontaminantů a vymezuje postavení peroxysíranů v rámci oxidačních metod dekontaminace. Dále se pak podrobně zabývá chemickými a fyzikálními vlastnostmi peroxysíranů, různými metodami jejich aktivace a jejich stanovení. Největší pozornost je v této části disertační práce věnována dekontaminačním technologiím s využitím peroxysíranů a podrobným přehledem a rozbořením působení na jednotlivé typy kontaminantů.

Klíčovou část předkládané disertační práce představuje druhá část, ve které jsou prezentovány vlastní výsledky doktoranda. V průběhu doktorského studia se doktorand podílel na osmi publikacích v impaktovaných časopisech (další tři jsou v přípravě či oponentním řízení). Z nich byly pro doktorskou práci vybrány čtyři publikace. Jedná se o publikace v časopisech *Environmental Technology* (IF = 1,76), *Chemical Papers* (IF = 1,326), *Water Environment Research* (IF = 0,89) a *Ecological Chemistry and Engineering* (IF = 0,706), přičemž u tří z nich je hlavním autorem.

Dvě z publikací se zabývají remediací hexachlorocyklohexanů s využitím elektrochemické a kobaltové aktivace, další uvádí jednoduchou metodu spektrofotometrického stanovení monoperoxysíranu a poslední se zabývá souběžným zlepšením vlastností kalů a odstranění toluenu s využitím peroxysíranů.

Práce je logicky členěna, po formální stránce je zpracována velmi pečlivě a neobsahuje překlepy. Úvodní a teoretická část je zpracována přehledně, kompaktně a obsahuje všechny potřebné údaje k řešené problematice. Publikace, uvedené ve druhé části doktorské práce, prošly náročným recenzním řízením v respektovaných časopisech, nemám k nim žádné připomínky.

Doktorand prokázal, že se velmi dobře orientuje v řešené problematice, má schopnost hluboko proniknout do podstaty problému a je schopen volit nové přístupy a cesty k řešení aktuálních environmentálních problémů.

Posuzovaná doktorská práce patří z odborného hlediska k vysoce kvalitním doktorským pracím, značně překračuje obvyklou a požadovanou úroveň. Formou zpracování a prezentovanými výsledky je možné ji označit za vzorovou.

K řešené problematice mám následující otázku:

Důležitou součástí remediace kontaminovaných materiálů (půd, zvětralinových pokryvů, kalů, podzemní vody atd.) je obnovení mikrobiálních společenství. Jaký je vliv peroxysíranů na tato společenství a jak dlouho trvá, než vliv peroxysíranů odezní?

Závěr

Podle mého názoru doktorand jednoznačně prokázal, že je schopen samostatné vědecké práce a je schopen dosažené výsledky přesvědčivým způsobem prezentovat odborné veřejnosti ve špičkových odborných časopisech. Předkládaná disertační práce značně překračuje požadavky na tyto práce kladené zákonem. Práci doporučuji k obhajobě před stanovenou komisí a po úspěšném obhájení doporučuji udělení titulu Ph.D.

V Brně 30. 12. 2016



Doc. RNDr. Josef Zeman, CSc.