

Poznań, dn. 10 kwietnia 2024 r.

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr. inż. Łukasza Stali zatytułowanej
„Żywice poliamfolitowe pochodne polialkilenopoliamin
i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich zastosowanie
jako sorbentów kationów metali”**

przygotowana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna
Politechniki Wrocławskiej
(uchwała nr 411/46/RDND05/2021-2024 z dnia 24 stycznia 2024 r.)

Przedłożona do recenzji dysertacja naukowa autorstwa Pana mgr. inż. Łukasza Stali została zrealizowana w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych, na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem naukowym dr hab. inż. Izabeli Polowczyk, prof. uczelni. Rolę promotora pomocniczego pełniła dr inż. Justyna Ulatowska.

Tematyka recenzowanej dysertacji naukowej dotyczy zagadnień niezwykle istotnych zarówno z poznawczego, jak również aplikacyjnego i proekologicznego punktu widzenia, tj. opracowania nowych rozwiązań technologicznych umożliwiających efektywne oczyszczanie wód oraz ścieków przemysłowych z jonów metali. Nadrzędnym celem naukowym rozprawy doktorskiej było otrzymanie serii poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich sfunekjonalizowanych pochodnych, a także ocena ich przydatności do usuwania jonów miedzi(II) z roztworów wodnych. Nie ulega więc wątpliwości, że zaproponowana tematyka badań doskonale wpisuje się w dziedzinę nauk inżynieryjno-chemicznych (dyscyplina naukowa: inżynieria chemiczna), w której toczy się postępowanie o nadanie stopnia doktora.

Poziom zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych wskutek działalności agrotechnicznej oraz przemysłowej człowieka stanowi obecnie jeden z najpoważniejszych problemów związanych z szeroko rozumianą ochroną środowiska. Według najnowszych doniesień do rzek, mórz oraz oceanów trafia dziennie nawet 2 mln ton zanieczyszczeń, przy czym 1 litr ścieków jest w stanie skażić średnio 8 litrów wody czystej. Wśród zanieczyszczeń antropogenicznych można wyróżnić szerokie spektrum związków organicznych lub nieorganicznych (m.in. barwniki, pestycydy, detergenty, fenole, aminy, chlorowcopochodne, węglowodory ropopochodne, mikroplastik, jony metali ciężkich oraz liczne sole (np. azotany, fosforany, siarczany, cyjanki)), które stanowią poważne zagrożenie dla funkcjonowania ekosystemów wodnych, a pośrednio także dla zdrowia ludzkiego, o czym mogliśmy się boleśnie przekonać podczas katastrofy ekologicznej na Odrze w 2022 roku. Niestety poziom zarządzania zasobami wodnymi na świecie, szczególnie w kontekście zagospodarowania

ścieków przemysłowych i komunalnych wciąż pozostawia wiele do życzenia. Dlatego też należy podejmować wszelkie inicjatywy umożliwiające ochronę i/lub poprawę stanu rezerwuarów wodnych na Ziemi, zwłaszcza bardzo ograniczonych zasobów wody słodkiej.

Badania zaproponowane i zrealizowane przez Doktoranta doskonale wpisują się w ten niezwykle aktualny nurt badawczy. Działania obejmujące syntezę kilkunastu żywic poliamfolitowych o zróżnicowanej strukturze matrycy polimerowej oraz odmiennym stopniu sfunkcjonalizowania, a następnie ich praktyczne wykorzystanie w procesie usuwania kationów miedzi(II) z roztworów wodnych, dostarczają bowiem wielu nowych i zarazem istotnych informacji naukowych, które wypełniają luki w aktualnym stanie wiedzy. Zasadność prowadzenia tego typu badań nie podlega więc dyskusji. Świadczy o tym między innymi fakt, że liczba doniesień naukowych dotyczących wspomnianego wyżej problemu badawczego (ukazujących się każdego roku na łamach renomowanych czasopism indeksowanych w bazach Web of Science oraz Scopus) nieustannie wzrasta.

Osiągnięciem naukowym Pana mgr. inż. Łukasza Stali, stanowiącym podstawę przeprowadzenia Jego przewodu doktorskiego jest dysertacja naukowa przygotowana w postaci monografii napisanej w języku polskim i przedstawionej na 148 stronach maszynopisu, wliczając załączniki prezentujące struktury otrzymanych żywic, wyniki testów przesiewowych, wykaz używanych skrótów i symboli oraz dotychczasowy dorobek naukowy Doktoranta. Układ opracowania jest typowy dla prac doktorskich o charakterze eksperymentalnym i zawiera następujące sekcje: Wprowadzenie, Cel pracy, Przegląd literatury, Wyniki i ich dyskusję, Podsumowanie i wnioski, Procedury laboratoryjne oraz Cytowaną literaturę. Praca zawiera w swej strukturze 30 tabel, 9 wykresów oraz 68 schematów.

Tytuł rozprawy doktorskiej został sformułowany poprawnie i odpowiada zakresowi tematycznemu oraz wynikom badań przedstawionym przez Kandydata w poszczególnych częściach opracowania. Struktura przygotowanej monografii, to znaczy kolejność i sposób w jaki mgr inż. Łukasz Stala zaprezentował poszczególne zagadnienia, nie budzi większych zastrzeżeń. Wyjątek stanowi umiejscowienie i zawartość rozdziału 6, pt. „Procedury laboratoryjne”. W moim odczuciu fragment ten należało umieścić przed dyskusją wyników oraz wnioskami. Ponadto w tej części opracowania należało zamieścić struktury poliamfolitów otrzymanych w trakcie badań, wyniki testów przesiewowych oraz wykaz stosowanych skrótów, które to znalazły się dopiero w sekcji Załączniki (Rozdział 8). Taki zabieg w znacznym stopniu ułatwiłby potencjalnemu czytelnikowi zapoznanie się z treścią opracowania.

Swoją dysertację mgr inż. Łukasz Stala rozpoczął od krótkiego wprowadzenia do tematyki poruszanej w ramach pracy oraz sformułowania głównych celów badawczych, obejmujących w skrócie następujące działania:

- (1) opracowanie metod syntezy oraz otrzymanie poliamfolitów pochodnych polialkilenopoliamin oraz kwasu dimetylofosfinowego;
- (2) określenie zdolności wiązania kationów miedzi(II) przez uzyskane żywice w różnych warunkach procesowych;

- (3) zaproponowanie technologii produkcji poliamfolitów oraz technologii wiązania i odzysku jonów miedzi(II).

W ramach przeglądu literaturowego Autor omówił szczegółowo zagadnienia dotyczące wytwarzania, właściwości fizykochemicznych oraz dotychczasowych zastosowań poliamfolitów, bazując na bardzo wnikliwym przeglądzie dostępnych publikacji oraz opisów patentowych. Tę część opracowania dopełnia przegląd informacji na temat rynku poliamfolitów oraz wymiennicy jonowych dostępnych w sprzedaży, wraz z krótkim podsumowaniem aktualnego stanu wiedzy w tej dziedzinie, uzasadniającym w pełni celowość podjęcia badań realizowanych przez Doktoranta.

Kolejny fragment dysertacji (Rozdział 4) został poświęcony omówieniu uzyskanych wyników. W ramach tej części opracowania Autor przedstawił informacje dotyczące:

- (1) syntezy 19 poliamfolitów na bazie polialkilenopoliamin, kwasu dimetylofosfinowego oraz ich pochodnych;
- (2) oceny zdolności wiązania jonów miedzi(II) przez otrzymane żywice (zarówno w formie surowej, zwitterjonowej, jak i soli sodowej) wraz z ich odniesieniem do wybranych materiałów komercyjnych;
- (3) analizy kosztów wytwarzania żywic, na podstawie której do dalszych (szczegółowych) etapów badań zostały wytypowane dwa materiały oznaczone symbolami [002] oraz [020];
- (4) regeneracji zużytych żywic z wykorzystaniem kwasu chlorowodorowego oraz spadku efektywności wiązania kationów miedzi(II) podczas 4 cykli pracy;
- (5) wpływu wielkości dawki poliamfolidu, temperatury układu, czasu kontaktu żywica-jony metalu oraz stężenia początkowego kationów miedzi(II) na efektywność ich usuwania z fazy ciekłej;
- (6) selektywności wiązania jonów miedzi(II) z układów zawierających jednocześnie jony wapnia, kobaltu oraz niklu na drugim stopniu utlenienia.

Na zakończenie tego rozdziału Doktorant zaproponował schematy ideowe instalacji do produkcji żywic poliamfolidowych oraz wiązania i odzysku jonów miedzi(II) z ich wykorzystaniem.

W kolejnym fragmencie opracowania Autor dokonał krótkiego podsumowania uzyskanych wyników oraz sformułował wnioski z przeprowadzonych badań. Dwa spośród tych stwierdzeń wydają mi się jednak zbyt wybiegającymi w przyszłość. Chodzi o sformułowania: „*Poliamfolidy pochodne polialkilenopoliamin i kwasu dimetylofosfinowego oraz ich pochodne można otrzymać w prosty sposób w skali laboratoryjnej i półtechnicznej*” oraz „*Przeprowadzone badania stanowią podstawę do dalszego rozwoju technologii poliamfolidów i zastosowania ich do szerszej grupy zanieczyszczeń (takich jak oksyaniony, związki organiczne)*”. Proszę więc Doktoranta o udzielenie podczas obrony odpowiedzi na następujące pytanie: Czy przeprowadził Pan już wstępne próby syntezy żywic w skali półtechnicznej oraz testy adsorpcyjne wobec wspomnianych wyżej oksyanionów lub jakichkolwiek substancji organicznych?

Po dokładnym zapoznaniu się z treścią rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Łukasza Stali stwierdzam, że została ona starannie zaplanowana i konsekwentnie zrealizowana, a wkład pracy włożony przez Doktoranta w badania eksperymentalne (przede wszystkim liczne syntezy organiczne oraz badania sorpcyjne) oraz interpretację uzyskanych wyników jest niewątpliwie ogromny. Dysertacja została napisana poprawnym językiem i nie zawiera błędów natury merytorycznej. Szata graficzna rozprawy także nie budzi zastrzeżeń. Autor nie ustrzegł się jednak drobnych nieprawidłowości pod względem edytorskim, stylistycznym oraz nielicznych uchybień terminologicznych. Jak powszechnie wiadomo uniknięcie tego typu potknięć podczas przygotowania obszernych opracowań naukowych jest bardzo trudne, a ponieważ nie mają one istotnego znaczenia z merytorycznego punktu widzenia, nie będę ich wymieniał z osobna. Niechlubnym obowiązkiem recenzenta i jednocześnie dowodem na to, że rzetelnie wykonał swoją pracę jest przede wszystkim wychwycenie wszelkiego rodzaju nieścisłości lub kwestii wymagających wyjaśnienia.

W pierwszej kolejności przedstawię uwagi o charakterze czysto technicznym, które nie wymagają ustosunkowania się Doktoranta w trakcie obrony, chyba że Autor dysertacji się z nimi nie zgadza:

- (1) na stronach 39 i 40 Autor użył sformułowań typu „w środowisku kwaśnym” oraz „z roztworów wodnych o odczynie kwaśnym”. Poprawną formą zapisu jest raczej zwrot „w środowisku o odczynie kwasowym”;
- (2) podczas pisania prac o charakterze naukowym w języku polskim należy wystrzegać się sformułowań potocznych lub zapożyczonych bezpośrednio z języków obcych, np. „z dostępnych rekordów w bazach wynika”, „konieczność syntezy intermediatów”, czy też „scavengers”. Jeśli chodzi o zapis tego ostatniego Autor wspominał w pracy (str. 43), że nie ma precyzyjnego tłumaczenia w polskiej nomenklaturze. Jednakże w słowniku angielsko-polskim (wydanym przez Wydawnictwo Naukowo-Techniczne w Warszawie) można znaleźć jego polskojęzyczny odpowiednik, a mianowicie termin „zmiatacz” – definiowany jako substancję stosowaną do usuwania zanieczyszczeń przez ich współstrącanie lub adsorpcję”. Nie jestem także zwolennikiem powoływania się na źródła typu Wikisłownik i jemu pokrewne;
- (3) w tabelach 20-22, w kolumnach dotyczących zdolności wiązania kationów miedzi podano dwukrotnie ten sam kod próbki, tj. [002];
- (4) w tytule tabeli nr 25 pominięto jony wapnia, z kolei w tytule tabeli nr 26 oraz 27 podano błędną wartość stężenia początkowego jonów miedzi, tj. $c_0 = 1000 \text{ mg/dm}^3$. W tabelach tych znajdują się bowiem dane prezentujące wpływ stężenia początkowego (zmieniającego się w zakresie 100-1000 mg/dm^3) na pojemność jonową żywic i stopień związania kationów miedzi(II);
- (5) wyniki testów przesiewowych (tabele Z1-Z3) można było przedstawić w ramach jednej tabeli, gdyż różnią się one jedynie wartościami zamieszczonymi w ostatniej kolumnie. Taki zabieg ułatwiłby porównanie zdolności wiązania jonów miedzi(II) przez poliamfolity w formie surowej, zwitterjonowej oraz w postaci soli sodowej;

Przejdę teraz do uwag oraz komentarzy o charakterze dyskusyjnym, do których Doktorant może się ustosunkować zarówno podczas swojej prezentacji, jak również w ramach odpowiedzi dla recenzentów:

- (1) na stronie 8 Autor wymienia cechy idealnego adsorbentu przeznaczonego do wiązania związków metali. Znalazły się tam między innymi: łatwa dostępność, niska cena, wysoka pojemność sorpcyjna i wydajność wiązania zanieczyszczeń z dużą szybkością, trwałość i łatwość regeneracji. Nie wspomniano jednak o selektywności. Czy ten parametr nie jest zatem istotny z praktycznego punktu widzenia?;
- (2) jaka była idea stosowania metody miareczkowania kolorymetrycznego oraz metody kuprizonowej w celu oznaczania stężenia jonów miedzi, skoro Autor miał do dyspozycji metody ICP-MS oraz AAS?;
- (3) w opisie procedur laboratoryjnych nie znalazłem informacji, w jaki sposób określano zawartość grup fosfinowych, aminowych oraz karboksylowych dla wytwarzanych żywic?;
- (4) w tabelach 13-18 prezentujących koszty materiałowe, w przypadku wody przyjęto wartość równą 0. Zdaję sobie sprawę, że koszt tego komponentu jest zdecydowanie niższy w porównaniu do substratów organicznych, ale czy może on być całkowicie pominięty? Prosiłbym także o doprecyzowanie z jaką wodą mamy tutaj do czynienia. Czy jest to woda destylowana, demineralizowana, czy też niepoddawana żadnej obróbce wstępnej?;
- (5) w tabeli 4 (str. 51) oraz na stronie 118 występuje produkt oznaczony kodem [950], podczas gdy w pozostałych częściach opracowania (między innymi w wykazie poliamfolitów zamieszczonym na str. 137-141) nie znalazłem żadnej wzmianki na jego temat. Korzystając z okazji proszę Autora dysertacji o krótkie wyjaśnienie systemu według jakiego oznaczał On poszczególne produkty opisane w rozprawie;
- (6) czy badano wpływ pH roztworu na efektywność wiązania jonów miedzi(II) przez wytypowane do badań szczegółowych poliamfolity [002] i [020]? Jeśli tak proszę o przedstawienie tych wyników;
- (7) czy podczas badania selektywności wiązania jonów metali przeprowadzono również próby dla wyższych niż $c_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$ stężeń jonów Cu(II)?;
- (8) czy dane przedstawione w tabelach 26-28 dotyczące wpływu stężenia początkowego jonów miedzi(II) oraz czasu kontaktu faz na pojemność jonową żywic były dopasowywane do jakichkolwiek modeli opisujących równowagę oraz kinetykę adsorpcji?

Chciałbym wyraźnie podkreślić, że wymienione powyżej uwagi/komentarze nie umniejszają w żadnym stopniu mojej bardzo pozytywnej oceny recenzowanej dysertacji. Wszystkie założone przez Doktoranta cele badawcze zostały zrealizowane, a otrzymane wyniki dostarczają bardzo istotnych informacji, które mogą być z powodzeniem wykorzystane nie tylko w dalszych badaniach eksperymentalnych, ale przede wszystkim w rozwiązaniach praktycznych, czego najlepszym dowodem są przygotowane na ich podstawie artykuły

naukowe (opublikowane na łamach renomowanych czasopism o zasięgu międzynarodowym) oraz zgłoszenie patentowe. Doktorant wykazał się zarówno olbrzymią wiedzą teoretyczną w ramach reprezentowanej dziedziny naukowej, jak również umiejętnością konsekwentnego prowadzenia badań oraz interpretacji uzyskanych wyników. Całkowity dotychczasowy dorobek naukowy Pana mgr. inż. Łukasza Stali, obejmujący współautorstwo 6 artykułów w czasopismach indeksowanych w bazie JCR, 6 zgłoszeń patentowych oraz 8 patentów potwierdza, że jest On odpowiednio przygotowany do samodzielnego prowadzenia badań naukowych.

Podsumowując, jednoznacznie stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji dysertacja naukowa spełnia kryteria zwyczajowe, a przede wszystkim wymagania formalne wymienione w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*. Wnioskuje zatem do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pana mgr. inż. Łukasza Stali do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, mając na uwadze ogromny nakład wykonanej pracy eksperymentalnej, olbrzymi potencjał poznawczy i aplikacyjny uzyskanych wyników, jak również znaczny dorobek naukowy Doktoranta, przedkładam Wysokiej Radzie wniosek o wyróżnienie Jego rozprawy doktorskiej.

Nowicki Piotr