

Prof. dr hab. inż. Władysław Walkowiak
Emerytowany Profesor Politechniki Wrocławskiej
55-002 Kamieniec Wrocławski
ul. A. Mickiewicza 9

R e c e n z j a

rozprawy doktorskiej mgr Anny Nowik-Zajac „Zastosowanie kalikspirol w separacji jonów metali za pomocą ciekłych membran” wykonanej w Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie pod kierunkiem dr hab. Cezarego Kozłowskiego, prof. AJD

Zainteresowanie procesami membranowymi na Świecie i w Polsce jest coraz większe. Jednym z najważniejszych zastosowań procesu transportu przez membrany, w tym ciekłe membrany, jest selektywne wydzielanie jonów metali z roztworów wodnych co ma duże znaczenie w hydrometalurgii, ochronie środowiska i chemii analitycznej. Z tych powodów mgr Anna Nowik-Zajac podjęła się realizacji pracy doktorskiej z zakresu selektywnego wydzielania wybranych jonów metali, tj. srebra(I) oraz Cu(II), Zn(II) i Cd(II), z rozcieńczonych roztworów wodnych poprzez proces transportu przez polimerowe membrany inkluzyjne i ciekłe membrany oparte za pomocą kalikspirol jako makrocyklicznych przenośników jonów metali. Mgr Anna Nowik-Zajac była predysponowana do podjęcia takiej pracy doktorskiej gdyż liczne prace naukowo-badawcze ośrodka naukowego, w którym wykonywała tą pracę, tj. Katedrze Chemii Analitycznej, Nieorganicznej i Środowiska Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie, w tym osiągnięcia jej Promotora, dr hab. Cezarego Kozłowskiego stanowią liczące się pozycje w światowej literaturze przedmiotu.

1. Charakterystyka i ocena pracy

Rozprawa doktorska mgr Anny Nowik-Zajac napisana została w tradycyjnym dla prac doktorskich układzie i zawiera następujące rozdziały:

- wykaz używanych symboli,
- wprowadzenie (1,5 strony),
- część literaturowa (53 stron),
- tezy i cele pracy (2 strony),
- część doświadczalna (10 stron),
- omówienie wyników badań i ich dyskusję (72 strony),
- podsumowanie pracy i wnioski (3,5 strony),
- literatura cytowana (240 pozycji literaturowych),

- wykaz rysunków i tabel,
- dorobek naukowy.

Nie znalazłem w tej rozprawie doktorskiej streszczenia tak w języku polskim jak i angielskim.

W bardzo obszernej części literaturowej rozprawy doktorskiej Doktorantka opisała rzeczowo stan wiedzy dotyczący następujących zagadnień związanych z realizowaną pracą doktorską:

- w rozdziale 2 omówiła właściwości chemiczne, zastosowania srebra, miedzi, cynku i kadmu i ich związków chemicznych,
- w rozdziale 3 Doktorantka opisała metody separacji jonów metali, w tym zwłaszcza ekstrakcję rozpuszczalnikową,
- w kolejnym rozdziale scharakteryzowano transport jonów metali przez ciekłe membrany, w tym szczególnie mechanizmy transportu przez polimerowe membrany inkluzyjne i ciekłe membrany oparte oraz dyfuzję i kinetykę transportu. Pokazano też komercyjne przenośniki jonów metali w procesie transportu przez ciekłe membrany,
- w rozdziale 5 omówiono makrocycliczne przenośniki jonów metali, w tym zwłaszcza miedzi(II), cynku(II), srebra(I) i kadmu(II). Są to etery koronowe i lariatowe, cyklodekstryny, kaliksareny i kalikspirole. Opisuując stan wiedzy z tej specjalności naukowej mgr Anna Nowik-Zajac wykorzystuje 210 cytatów najnowszych pozycji literaturowych, w tym szereg pozycji monograficznych.

Rozdział 6 tej rozprawy doktorskiej zawiera tezy i cele tej pracy. Część doświadczalna pracy doktorskiej mgr Anny Nowik-Zajac to opis stosowanych materiałów, w tym 5 kalikspiroli zastosowanych jako przenośniki jonów badanych metali. Te kalikspirole zostały otrzymane przez dr Annę Jakubiak-Marcinkowską z zespołu badawczego Prof. Andrzeja Trochimczuka z Politechniki Wrocławskiej. W tym rozdziale opisano szczegółowo metodykę badań w zakresie transportu przez polimerowe membrany inkluzyjne jak i przez ciekłe membrany oparte. Opisano też metodykę pomiarów współczynników dyfuzji, analizy składu chemicznego membran, pomiarów mikroskopowych membran, badań termicznych i termograwimetrycznych membran i pomiarów kątów zwilżania.

Osiągnięcie celu pracy doktorskiej wymagało przeprowadzenia przez Doktorantkę obszernych badań laboratoryjnych, których wyniki Autorka zaprezentowała i omówiła w rozdziale 8:

- Szczegółowo zbadano transport jonów srebra(I) z rozcieńczonych roztworów wodnych przez polimerowe membrany inkluzyjne zawierające pochodne 4 kalikspiroli

(kalikspirol KP11 nie rozтворяł się w chlorku metylenu co uniemożliwiało jego wprowadzenie do membrany). Zakładając pierwszorzędowy model transportu jonów metalu, w tym przypadku Ag^+ , Autorka określiła parametry kinetyczne, tj. stałą szybkości i początkowy strumień transportu, parametry wydajnościowe, tj. współczynnik odzysku (RF) i współczynnik załężenia (CF). Zbadano wpływ stężenia początkowego srebra(I) i pH fazy zasilającej wykazując, że strumień transportu rośnie wraz ze wzrostem stężenia jonów srebra. Z kolei strumień początkowy srebra rośnie ze wzrostem pH od 2,0 do 4,0 a następnie pozostaje na stałym poziomie aż do pH równego 6,0. Zbadano także wpływ składu fazy odbierającej wykazując, że najlepsze parametry transportu przez membrany typu PIM uzyskuje się używając 0,1 M roztwór tiosiarczanu sodu jako fazy odbierającej.

- Doktorantka zbadala również wpływ składu fazy membranowej na transport jonów srebra(I) przez PIM wykazując, że rodzaj i stężenie przenośnika, rodzaj i stężenie plastyfikatora oraz rodzaj i grubość matrycy membranowej w istotny sposób wpływają na wyniki transportu jonów Ag^+ . Wykazano, że najlepsze parametry transportu uzyskano dla KP12 jako przenośnika jonów, trójoctanu celulozy (CTA) jako matrycy membrany i NPPE jako plastyfikatora.
- Zbadano stabilność transportu srebra(I) przez PIM i SLM poprzez pomiary transportu w 8 cyklach pomiarowych po 24 godz. każdy używając w kolejnych cyklach tej samej matrycy. Znaczną niestabilność membran zauważono w przypadku membran typu SLM. W celu pełniejszego wyjaśnienia uzyskanych wyników stabilności membran Autorka wykonała pomiary kątów zwilżania oraz zdjęcia skaningowe mikroskopem elektronowym po długoterminowych transporcie przez PIM. Doktorantka analizowała również skład wytrączanych osadów na powierzchni membrany za pomocą spektrometru dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego. Wreszcie w celu określenia termo stabilności stosowanych PIM wykonała ich analizę termiczną i termogravimetryczną.
- Następnym etapem badań dotyczył określenia zdolności separacyjnych przenośników kalikspirolowych. Rozdzielano pary jonów metali, tj. srebra(I) od miedzi(II), cynku(II) i kadmu(II) a także miedzi(II) od cynku(II) i kadmu(II) oraz cynku(II) od kadmu(II) z ich równo molowych mieszanin azotanów o stężeniu każdego z metali równym $5,0 \cdot 10^{-4}$ M. Wykazano, że selektywność wydzielania srebra(I) była wysoka w stosunku do kationów metali dwuwartościowych, tj. miedzi, cynku i kadmu a dla przenośnika KP12 współczynniki selektywności Ag(I)/Me(II) były najwyższe i wynosiły odpowiednio 20,

140 i 140. Nie obserwowano natomiast praktycznie żadnej selektywności dla mieszaniny jonów dwóch metali. Selektywność transportu mieszaniny kationów 4 metali z ich równo molowej mieszaniny malała w szeregu $\text{Ag(I)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)}$ a wartości współczynników selektywności dla Ag(I)/Cu(II) , Ag(I)/Cd(II) i Ag(I)/Zn(II) były najwyższe dla KP12 i wynosiły odpowiednio 20, 93 i 140.

- Pomiar selektywnego załężania jonów 4 metali, tj. srebra(I), miedzi(II), cynku(II) i kadmu(II), przy zastosowaniu redukcji objętości fazy zasilającej do odbierającej z 500 do 50 cm³, wykazały, że jedynie srebro(I) jest efektywnie załężane a najlepsze wyniki osiągnięto dla KP9 ze współczynnikiem załężenia dla tego metalu wynoszącym 9,6 przy jego 94 % odzysku. Wartości współczynników odzysku dla metali dwu wartościowych były b. niskie i nie przekraczały 3 %.
- Mgr Anna Nowik-Zajęc określiła również w tej pracy energie aktywacji procesu transportu przez PIM na podstawie równania Arrheniusa. W tym celu mierzyła transport jonów srebra(I) przez PIM zawierające kaliksirole jako przenośniki jonów w zakresie temperatur od 25 do 60 °C. Wartości energii aktywacji wynosiły od 27 do 38 kJ/mol co skłoniło Autorkę do postawienia tezy, że transport jest kontrolowany tzw. kinetyką mieszaną, to znaczy że szybkość transportu jest determinowana zarówno przez dyfuzję jak i reakcję chemiczną. Dodatkowo Doktorantka zmierzyła współczynniki dyfuzji jonów srebra(I) co pozwoliły jej potwierdzić, że proces transportu jonów metali jest przede wszystkim kontrolowany przez dyfuzję kompleksów metali.
- Ostatnią częścią prac doświadczalnych jest proces transportu jonów srebra(I) i innych metali z rzeczywistych roztworów wodnych po ługowaniu roztworem kwasu azotowego złomu elektronicznego, którym był obwód drukowany zawierający m.in. srebro. Zawartość jonów metali w 1 dm³ surówki po ługowaniu wynosiła: Ag(I) – 17,6 mg, Cu(II) – 1600 mg, Pb(II) – 160 mg, Ni(II) – 48 mg i Zn(II) – 32 mg. Nie podano jednak kwasowości tej surówki. Wyniki transportu jonów metali z tej surówki podane w tabeli 8.22 są dla mnie niezrozumiałe. Sadzę, że dotyczą one nie fazy zasilającej ale odbierającej. W tej sytuacji widać, że srebro jest transportowane niemal całkowicie z fazy zasilającej a pozostałe metale w niewielkim stopniu. Niemniej stężenia jonów takich metali jak miedzi(II), glinu(III), żelaza(III) i ołowiu(II) w fazie odbierającej są i tak wyższe niż samego srebra a ich oddzielenie od srebra nie jest w tym rozdziale rozważane. Oczekuję, że mgr Anna Nowik-Zajęc ustosunkuje się do tego zagadnienia w trakcie publicznej obrony pracy doktorskiej.

- Badając proces transportu jonów srebra(I) w rozdziale 8.1 określono powtarzalność wyników tego procesu przeprowadzając każdy eksperyment 5-cio krotnie. Na podstawie tych eksperymentów określono średnie wartości strumieni początkowych i ich odchylenia standardowe. Pozwoliło to Autorce rozprawy sformułować opinię, że otrzymane wyniki transportu obarczone są błędem względnym nie przekraczającym 1 %.

Rozprawa zawiera wyniki eksperymentów, które prezentowane są w przejrzysty i logiczny sposób a następnie dyskutowane w oparciu o dane literaturowe i posiadaną wiedzę Doktorantki. Zwraca przy tym uwagę staranna edycja tak tekstu jak i materiału graficznego (rysunki i tabele) zawartego w pracy. Recenzowana praca została napisana jasno i przejrzysto. Cel pracy został sformułowany prawidłowo, a przedstawione wyniki badań i ich dyskusja dowodzą, że cel tej pracy został w pełni osiągnięty.

2. Szczegółowe uwagi krytyczne

1. W rozdziale 5.1. na str. 42 znajduje się tabela 5.1., która powinno zawierać również jonizowalne etery lariatowe a cytowane pozycje literaturowe 94, 96-118 powinny być uzupełnione o pracę przeglądową Promotora tej rozprawy (*Desalination*, 240 (2009), 186-197) i publikację M. Ulewicz: *Physicochem. Probl. Min. Process.*, 40 (2006) 185-194.
2. *Wykaz używanych symboli i oznaczeń* nie zawiera jednostek używanych wielkości.
3. Zamiast używać terminu *roztworzenie* Autorka używa terminu *rozpuszczenie*, np. na str. 13, wiersz 6 od dołu, str. 83, w. 6 g.
4. Nadużywanie terminu „*podczas transportu*”. Powinno być „*dla transportu*” lub „*w transporcie*”. Patrz: str. 78, 102 i inne.
5. Na str. 13 zamiast „*średnio ulega*” powinno być „*srebro ulega*”.
6. Zamiast *efektywność* używać terminu *wydajność* – np. str. 78.
7. Na str. 79 w. 6 g. zamiast „*Pomiar współczynników dyfuzji określano...*” powinno być „*Współczynniki dyfuzji określano...*”.
8. Na str. 111 w. 5 g. zamiast „*po czterech dniach procesu*” powinno być „*po czterech dobach procesu*”.
9. Str. 131, tabela 8.13: zamiast *Cu(I)* powinno być *Cu(II)*.
10. Na str. 157 w. 7 g. zamiast *4 cm3* powinno być *4 cm³*.

3. Podsumowanie

Recenzowaną pracę doktorską mgr Anny Nowik-Zajac wraz z opublikowanym dorobkiem naukowym uznaję jako w pełni spełniającą wymogi stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauki chemiczne, w dyscyplinie chemia. Pracę tą oceniam wysoko gdyż wnosi ona istotny wkład w zakresie poznawczym w rozwój podstaw procesów transportu

przez polimerowe membrany inkluzyjne i ciekłe membrany oparte. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Anny Nowik-Zajac dokumentuje dobre opanowanie warsztatu badawczego oraz umiejętność wnikliwego wyjaśniania skomplikowanych zjawisk fizykochemicznych. Mgr Anna Nowik-Zajac wykazała w tej rozprawie w sposób przekonujący umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych a także ich prawidłowej i wnikliwej dyskusji. W związku z powyższym stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Anny Nowik-Zajac spełnia wymogi zawarte w art. 13 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. Nr 65, poz.595 z późn. zm.)* i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.



Wrocław, dnia 16.03.2016 r.