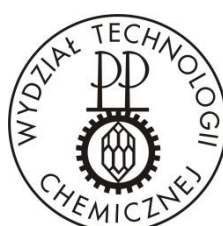
	<p><b>Prof. dr hab. inż. Ewa Andrzejewska</b>  <b>POLITECHNIKA POZNAŃSKA</b>  <b>INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ</b>  <i>Zakład Polimerów</i>          ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań          tel. (61) 665-3637, fax (61) 665-3649          E-mail: <a href="mailto:Ewa.Andrzejewska@put.poznan.pl">Ewa.Andrzejewska@put.poznan.pl</a></p>	
---	--	---

Poznań, 02. 07. 2017

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Cyganowskiego**

**pt. „Impregnowane suspensyjne kopolimery do sorpcji metali szlachetnych”**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska zatytułowana „**Impregnowane suspensyjne kopolimery do sorpcji metali szlachetnych**” dotyczy otrzymywania i charakterystyki nowych anionitów polimerowych, modyfikowanych aminami kopolimerów na bazie winylobenzenów. Praca ukierunkowana została na możliwość wykorzystania tych anionitów do odzysku metali szlachetnych ze złomu elektrotechnicznego.

Metale szlachetne znajdują się głównie w złomie obwodów drukowanych i scalonych. Konsumpcja urządzeń elektrotechnicznych wzrasta z roku na rok, a wraz z nią rośnie ilość odpadów. Dlatego też, wobec narastającego zapotrzebowania na surowce (w tym metale szlachetne) oraz wymogi ochrony środowiska, przetwarzanie odpadów, głównie złomu elektronicznego i elektrotechnicznego, staje się koniecznością gospodarczą. Obecnie odzysk metali szlachetnych z urządzeń elektronicznych odbywa się tradycyjnymi metodami pirometalurgicznymi lub hydrometalurgicznymi. W urządzeniach elektrotechnicznych zawartość metali szlachetnych jest niewielka (poniżej 0,5%), co powoduje, iż efektywność stosowanych dotychczas metod staje się niewystarczająca. Poszukuje się więc nowych rozwiązań, które mogłyby zastąpić lub udoskonalić obecnie wykorzystywane procesy. Jednym z możliwych rozwiązań jest sorpcja metali na jonitach polimerowych. W tę właśnie tematykę wpisuje się rozprawa mgr inż. Cyganowskiego.

Podstawą badań były kopolimery chlorku winylobenzylu (VBC) i diwinylobenzenu (DVB), które następnie modyfikowano poprzez reakcję grup chlorometylenowych z pochodnymi piperazyny uzyskując anionity z aminowymi grupami funkcyjnymi. Wiele z grup funkcyjnych kopolimerów

suspensyjnych pozostaje jednak niedostępnych dla reakcji modyfikacji ze względu na umiejscowienie wewnątrz ziaren. Celem pracy rozprawy doktorskiej było opracowanie nowej metody zwiększenia dostępności grup chlorometylenowych (a co za tym idzie grup funkcyjnych jonitów po modyfikacji) poprzez syntezę nośników polimerowych o cechach określonych w pracy jako „rdzeń-otoczka”. Realizacja celu polegała na impregnacji handlowego adsorbenta Amberlite XAD-4 mieszaniną monomerów VBC i DVB i następnie ich polimeryzacji.

Zakres prac obejmował:

- sprawdzenie efektywności modyfikowanych aminami kopolimerów VBC/DVB w procesach sorpcji i desorpcji złota, platyny i palladu,
- opracowanie metody otrzymywania nowych nośników polimerowych na drodze impregnacji handlowego adsorbentu (kopolimeru styrenu z DVB) monomerami VBC i DVB z następną ich polimeryzacją,
- synteza anionitów z aminowymi grupami funkcyjnymi na drodze modyfikacji wcześniej uzyskanych nośników,
- badania sorpcji i desorpcji złota, platyny i palladu z roztworów HCl na uzyskanych anionitach,
- badania odzyskiwania złota z roztworów po ługowaniu zużytych elementów elektronicznych.

Rozprawę przedstawiono w formie dotychczas rzadko jeszcze stosowanej. Stanowi ją zbiór sześciu artykułów, w których Doktorant opublikował wyniki eksperymentów związanych z tematem rozprawy oraz komentarz będący krótkim omówieniem przeprowadzonych prac i uzyskanych wyników. We wszystkich tych publikacjach mgr inż. Cyganowski jest autorem zarówno pierwszym, jak i korespondencyjnym, a jego udział potwierdzony przez współautorów wynosi od 50 do 80%. Prace opublikowano w światowych czasopismach z dobrym współczynnikiem *Impact Factor* (1,086 – 1,978). W ramach rozprawy powstał również patent oraz dwa zgłoszenia patentowe. Warto podkreślić, że prace te nie wyczerpują całej aktywności naukowej Kandydata. Jego całkowity dorobek obejmuje: 14 publikacji (w tym 13 w czasopismach z listy filadelfijskiej, IF>1 oraz jedną w czasopiśmie polskim bez IF), 1 pracę wysłaną do prestiżowego czasopisma RSC Advances, 10 rozdziałów w monografiach (głównie materiały konferencyjne) oraz 15 prezentacji konferencyjnych. Ponadto mgr inż. Cyganowski brał udział w 5 projektach badawczych, odbył zagraniczny staż naukowy, uzyskał szereg stypendiów oraz jest laureatem nagród Rektora PWr. Jego działalność publikacyjna została doceniona przez powierzenie mu wykonania recenzji

artykułów w dobrych czasopismach światowych. Jak na doktoranta jest to dorobek rzeczywiście imponujący.

Rozprawa przedstawiona do recenzji zawiera:

- *Streszczenie i Abstract*,
- *Oświadczenie promotora* zawierające stwierdzenie, że wszystkie prace włączone do rozprawy powstały z inicjatywy oraz przy kluczowym udziale Kandydata, a treść wszystkich publikacji zaliczonych do dorobku została samodzielnie przygotowane przez niego na każdym etapie ich recenzji;
- *Wykaz jednotematycznych artykułów naukowych* będących podstawą rozprawy,
- *Przewodnik po publikacjach* – główna część rozprawy. Zawiera on *Komentarz*, w którym przedstawiono cel i zakres pracy oraz objaśnienia dotyczące dalszej prezentacji, *Alfabetyczny wykaz stosowanej nomenklatury*, a następnie właściwe omówienie publikacji. Podzielono je na *Wstęp* będący wprowadzeniem literaturowym i przedstawiający problem badawczy wraz z koncepcją badań, *Wyniki i dyskusję* prezentujące najważniejsze wyniki i ich omówienie, *Podsumowanie i Literaturę*. W moim odczuciu podział ten jest niezbyt jasny, brakuje „nadpunktu” łączącego podrozdziały *Wstęp*, *Wyniki i dyskusja*, *Podsumowanie i Literatura*.
- W dalszych częściach pracy umieszczono kopie publikacji oraz *Załączniki*, w tym oświadczenia współautorów, wykaz osiągnięć naukowych oraz kopie niektórych publikacji niewłączonych do podstawy rozprawy.

Przechodząc do oceny rozprawy chciałabym podkreślić, że przedstawione wyniki zostały już wcześniej poddane krytycznej ocenie recenzentów czasopism. Stąd rola recenzenta rozprawy jest z jednej strony łatwiejsza, ale z drugiej równocześnie trudniejsza, w razie pojawienia się uwag. Należy szczególnie podkreślić ciekawy pomysł zwiększenia dostępności grup aktywnych żywic jonowymiennych przez zakotwiczenie ich w warstwie powierzchniowej ziaren na zasadzie modyfikacji produktu handlowego. Kandydat przeprowadził gruntowne i szeroko zakrojone badania dowodzące wykonalności poczynionych założeń. Rozpoczął od badań wstępnych, oceniając zdolność zsyntezowanych kopolimerów VBC/DVB modyfikowanych piperazyną do sorpcji metali szlachetnych. Uzyskane wyniki wykazały niecałkowity stopień modyfikacji oraz ograniczoną dostępność grup jonowymiennych w procesie. Dlatego też dalszy etap badań dotyczył uzyskania otoczki kopolimeru VBC/DVB na ziarnach handlowego kopolimeru styren/DVB. Doktorant opracował procedurę otrzymywania takiego materiału, który następnie poddał modyfikacji pochodnymi piperazyny uzyskując nowy anionit polimerowy. W ostatnim etapie skupił się już na

testowaniu otrzymanych anionitów w procesach zateżania roztworów metali szlachetnych otrzymanych w wyniku ługowania odpadów z urządzeń elektronicznych. Zaprojektowane i wykonane materiały, dzięki większej dostępności grup funkcyjnych, okazały się skuteczne w procesach zateżania roztworów metali metodami sorpcji. W prowadzonych pracach mgr inż. Cyganowski wykazał się nie tylko zdolnościami projektowania eksperymentu oraz interpretacji wyników, ale również zdolnościami eksperymentatorskimi, znajomością syntezy organicznej i syntezy polimerów, znajomością analitycznych technik aparaturowych oraz umiejętnością badania procesu sorpcji metali. Biorąc pod uwagę powyższe, przedstawioną pracę oceniam bardzo wysoko.

Mam jednak kilka uwag i pytań dotyczących przedstawionego komentarza:

- Szkoda, że w komentarzu nie podano budowy modyfikatorów oraz nie sprecyzowano budowy poszczególnych żywic oznaczonych jako 2PE, 2PEi, 4P, 4PEi; utrudnia to czytanie (w publikacjach źródłowych też nie jest to jasno zdefiniowane).
- Jeżeli mówimy o rzeczownikach policzalnych, używamy słowa „liczba” (np. liczba atomów azotu), a nie „ilość”, które odnosi się do rzeczowników niepoliczalnych.
- Str. 15. Dlaczego wzmiankowane nośniki polimerowe nazywane są „hybrydowymi”? Słowo „hybrydowy” jest ostatnio stanowczo nadużywane.
- Str. 17 (i inne). Nieprawidłowe sformułowanie: „... w procesach zateżania metali szlachetnych z roztworów rzeczywistych...” To nie metale są zateżane, ale roztwory, czyli „w procesach zateżania roztworów rzeczywistych metali szlachetnych”.
- Str.18 – odnośnie publikacji B: czy można było ocenić stopień spęcznienia Amberlitu przez mieszaninę monomerów? Czy impregnacja polegała na wniknięciu w sieć polimerową Amberlitu (wtedy powstałby materiał typu IPN), czy jedynie na wypełnieniu porowatej struktury?
- Str. 19. Użycie słów „sol” i „nonsol” – w języku polskim powszechnie używa się „rozpuszczalnik” i „nierozpuszczalnik”.
- Str. 19. Nieprawidłowe sformułowanie: „... należy preferować fazę wodną składającą się z poli(alkoholu winylowego), korzystnie o masie cząsteczkowej...” Faza wodna składa się z wody z dodatkiem PAV, a nie samego PAV.

- Str. 25. Niejasne sformułowanie: „Z uwagi na homogeniczność rdzenia (styren/DVB) i naskórka (VBC/DVB) syntezowanych materiałów, niemożliwe było zaobserwowanie dwóch osobnych faz polimerów”. Czego dotyczyła ta homogeniczność?
- Str. 26. Nieprawidłowe sformułowanie: „...zdolność otrzymanych materiałów do preparowania nanocząstek metali szlachetnych...”. Czy to materiały preparują nanocząstki, czy raczej można je wykorzystać do preparowania?

Poza tymi drobnymi niedociągnięciami, cała rozprawa została przygotowana niezwykle starannie, z dbałością o klarowność prezentacji i szatę graficzną.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa wnosi istotny wkład w badania nad anionitami polimerowymi i spełnia wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym...” (art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku oraz ustawa z dnia 18 marca 2011 r). Zwracam się więc do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o dopuszczenie rozprawy mgr inż. Piotra Cyganowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie biorąc pod uwagę wysoki poziom wykonanych prac oraz osiągnięcia naukowe Kandydata wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.

Ewa Andrzejewska